

# Aufbau und Optimierung eines kontinuierlich betriebenen Teststandes zur PEM-CO<sub>2</sub>-Elektrolyse mit gaschromatographischer in-line Analyse

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von  
Diplom-Chemiker  
Matthias Niebergall

Saarbrücken

2017

Tag des Kolloquiums:	28.09.2017
Dekan:	Prof. Guido Kickelbick
Berichterstatter:	Prof. Rolf Hempelmann
	Prof. Michael Springborg
	.....
Vorsitz:	Prof. Gerhard Wenz
Akad. Mitarbeiter:	Dr. Christian Weyler

# **I. Inhalt:**

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>I. Inhalt:</b> .....	3
<b>II. Abstract:</b> .....	6
<b>III. Abkürzungsverzeichnis</b> .....	7
<b>1. Einleitung und Theorie:</b> .....	9
<b>1.1 Regenerative Energietechnik vs. Energiewende</b> .....	9
<b>1.2 Kohlenstoffdioxid und Methan – Zwei Treibhausgase</b> .....	14
1.2.1 Vorkommen und Anwendungen CO <sub>2</sub> .....	14
1.2.2 Eigenschaften und physikochemische Daten zu CO <sub>2</sub> .....	15
1.2.3 Vorkommen und Anwendungen CH <sub>4</sub> .....	20
1.2.4 Eigenschaften und physikochemische Daten zu CH <sub>4</sub> .....	21
<b>1.3 Power2Gas - Kombination von Elektrolyse und Sabatier-Prozess</b> .....	22
1.3.1 Elektrolyse .....	22
1.3.2 Sabatier-Prozess: .....	28
1.3.3 Wind2Gas - Power2Gas .....	29
<b>1.4 Elektrochemische CO<sub>2</sub>-Reduktion</b> .....	33
1.4.1 Konzept und Überblick .....	33
1.4.2 Mechanismus .....	34
1.4.3 Elektrodenmaterial .....	36
1.4.4 Zelldesign .....	40
<b>1.5 Elektrochemische Grundlagen und Theorie</b> .....	42
1.5.1 Allg. Grundlagen .....	42
1.5.2 Strom-Spannungs-Kurve .....	42
1.5.3 Butler-Volmer und Tafel-Plot .....	44
1.5.4 Ohm'scher Bereich .....	47
1.5.5 Nernst'sche Diffusionsschicht .....	48
1.5.6 Doppelschichtmodelle .....	49
1.5.7 Elektrochemische Abscheidungen .....	52
<b>1.6 Ziel der Arbeit und Motivation</b> .....	59
<b>2. Durchführung und Experimentelles</b> .....	61

<b>Teil A: Wässrige PEM-Elektrolysezelle</b>	61
<b>A. 1 Aufbau wässrige Anlage für Elektrochemische CO<sub>2</sub>-Reduktion</b>	61
A.1.1 Zelldesign und -aufbau	61
A.1.2 Peripherie, Zu- und Ableitungen der wässrigen Zellen	63
<b>A.2 Katalysatorentwicklung</b>	65
A.2.1 Materialien	65
A.2.2 Probenherstellung	65
<b>A.3 Charakterisierungen</b>	67
A.3.1 Röntgendiffraktogramme	67
A.3.2 REM/TEM/EDX	69
A.3.3 GC	72
A.3.3.1 Grundlagen	72
A.3.3.2 Detektoren GC	74
A.3.3.3 Umbau und Setup GC	77
A.3.4 Strom-Spannungs-Kennlinien	80
<b>Teil B: Gasförmige Zelle zur elektrochemischen CO<sub>2</sub>-Reduktion</b>	81
<b>B.1 Aufbau gasförmige Anlage für Elektrochemische CO<sub>2</sub>-Reduktion</b>	81
B.1.1 Aufbau Anlage	81
B.1.2 Zelldesign und -aufbau	85
<b>B.2 Katalysatorentwicklung</b>	87
B.2.1 Tintenherstellung	87
B.2.2 Heißverpressen	92
<b>B.3. Charakterisierungen</b>	93
B.3.1 Röntgendiffraktogramme	93
B.3.2 REM/TEM/EDX	93
B.3.3 Gaschromatograph	93
<b>3. Ergebnisse und Diskussion</b>	94
<b>Teil C: Wässrige PEM-Elektrolysezelle</b>	94
<b>C.1 pH-Messungen</b>	94
<b>C.2 Röntgendiffraktogramme</b>	95
<b>C.3 REM/TEM/EDX</b>	97
<b>C.4 Strom-Spannungs-Kennlinien der CO<sub>2</sub>-Reduktion</b>	99
<b>C.5 Gaschromatograph</b>	102



C.5.1 Ermittlung VUZ + Erstellung der Messprogramme .....	102
C.5.2 Qualitative Analyse.....	103
C.5.3 Systemtest mit produktähnlichem Gasgemisch.....	105
C.5.4 Quantitative Analyse .....	105
C.5.5 Proben .....	108
<b>C. 6. Zusammenfassung PEM-Elektrolysezelle.....</b>	<b>114</b>
<b><i>Teil D: Gasförmige Zelle zur elektrochemischen CO<sub>2</sub>-Reduktion .....</i></b>	<b><i>117</i></b>
<b>D. 1. Ermittlung der Spülzeiten der Dampfelektrolyseanlage.....</b>	<b>117</b>
<b>D. 2. MEA nach Variante A .....</b>	<b>118</b>
<b>D. 3. MEA nach Variante B .....</b>	<b>131</b>
<b>D.4. MEA nach Variante C.....</b>	<b>139</b>
<b>D.5 MEA nach Variante D .....</b>	<b>150</b>
<b>D.5.1 Variante D - WVA .....</b>	<b>150</b>
<b>D.5.2 Variante D - Wässrige Lösungen .....</b>	<b>166</b>
<b>D.6 Zusammenfassung PEM-Dampfelektrolysezelle .....</b>	<b>173</b>
<b>4. Diskussion und Zusammenfassung .....</b>	<b>177</b>
<b>5. Anhang: .....</b>	<b>181</b>
<b>Literaturverzeichnis: .....</b>	<b>181</b>
<b>Elektrochemische Spannungsreihe: .....</b>	<b>189</b>
<b>Alternative Konzepte zur CO<sub>2</sub>-Gewinnung und Rückverstromung: .....</b>	<b>189</b>
<b>Technische Zeichnungen der Zellbauteile:.....</b>	<b>190</b>
<b>Danksagung:.....</b>	<b>192</b>
<b>Eidesstattliche Erklärung .....</b>	<b>194</b>

## **II. Abstract:**

Mit Steigen der Weltbevölkerungszahl steigt auch der Weltenergieverbrauch. Im Gegensatz dazu sind die bisher größtenteils genutzten fossilen Brennstoffe wie Kohle, Öl, Gas endlich und werden in naher Zukunft nicht mehr zur Verfügung stehen. Der Wechsel zu regenerativen Energieträgern wie z.B. Sonne, Wind oder Wasser muss daher in naher Zukunft erfolgen. Eine vielversprechende Lösung hierbei stellen Power2Gas- bzw. Wind2Gas-Systeme dar, welche über elektrochemische Prozesse überschüssigen Strom in Form von Chemikalien speichern, wie z.B. die Elektrochemische Reduktion von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid, Methan, Ameisensäure oder höherwertigen C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffen.

In dieser Arbeit wurde die Kombination des meist zweistufig aufgebauten Prozessen, also die direkte Elektrolyse von Kohlendioxid mit Wasser zu Methan (oder anderen Treibstoffen), zu einem einstufigen Prozess untersucht. Zum einen wurde die Limitierung der Löslichkeit des CO<sub>2</sub> in wässrigen Lösungen durch eine gasförmige Belieferung der Zelle umgangen, zum anderen ließ sich ein kontinuierlicher Elektrolyse-Betrieb simulieren. Dazu wurden zwei Testanlagen aufgebaut und diese im Hinblick auf Parameter und Funktionsmaterialien optimiert. In den ersten Kapiteln wird der theoretische Hintergrund der CO<sub>2</sub>-Elektrolyse gegeben, sowie ein Überblick über den aktuellen Forschungsstand und vielversprechende, bestehende Systeme der Wind2Gas-Technologien aufgezeigt. Darüber hinaus werden die Arbeitsschritte bis zur Inbetriebnahme der Elektrolyse-Anlage erläutert. Es werden Einblicke in verwendete Materialien, Messsysteme, Analysetechnik, aber auch Proben- und Katalysatorherstellung gegeben. Nach Darstellung der erledigten Arbeiten und der Präsentation der Ergebnisse erfolgt eine detaillierte Zusammenfassung.

※ ※ ※

With rising of the world population, the consumption of energy increases. The nowadays largely used fossil fuels such as coal, oil or gas are limited and will not be available in the near future. The switch to regenerative energy carriers, like sun, wind or water must therefore take place as soon as possible. A promising solution therefore is represented by Power2Gas and Wind2Gas systems, which store excess energy from regenerative sources in the form of chemicals via electrochemical processes. One of the most qualified process here is the electrochemical reduction of carbon dioxide to carbon monoxide, methane, formic acid or C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-hydrocarbons.

In this work the combination of the two-stage process, the direct electrolysis of carbon dioxide with water to methane (or other fuels) into a one-step process was evaluated. Circumstances like the limitation through the solubility of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions was solved by a gaseous supply of the cell as well as batch operations could be avoided by a continuous delivered electrolysis cell. For this purpose, two test systems were set up and optimized with regard to parameters and functional materials. In the first chapters, the theoretical background of CO<sub>2</sub> electrolysis is presented, as well as an overview of the current state of research and promising, existing systems of the Wind2Gas technologies. In addition, the work steps up to the implementing of the electrolysis cell are explained. Insights into the materials used, measurement systems, analysis technology, but also sample and catalyst production are given. After the completed work and the presentation of the results, a detailed summary will be given.

### **III. Abkürzungsverzeichnis**

AAM	Anionenaustauschermembran
AE	Arbeitselektrode
AFC	Alkaline fuel cell
BSE	Backscattered electrons
BZ	Brennstoffzelle
CAA	chronoamperometrisches Abscheidung
CCD	Charge-coupled device
CE	Coulombeffizienz
CH <sub>4</sub>	Methan
CO	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
CPA	chronopotentiometrische Abscheidung
CV	Cyclovoltammetrie
ECA	electrochemical active surface area
EE	Energieeffizienz
EE	Erneuerbare Energien
EMK	Elektromotorische Kraft
FWHM	full width at half maximum
GDE	gas diffusion electrode
GDL	gas diffusion layer
GE	Gegenelektrode
HER	Hydrogen evolution reaction
HOMO	Highest occupied molecule orbital
IPA	Isopropylalkohol (Isopropanol)
IR-Drop	Spannungsabfall durch ohmschen Widerstand
KAM	Kationenaustauschermembran
LUMO	Lowest unoccupied molecule orbital
MEA	membrane electrode assembly
MFC	mass flow controller

NHE	normal hydrogen electrode
OCV	Open Circuit Voltage
OECD	Organisation for Economic Co-Operation and Development
OER	Sauerstoffentwicklungsreaktion
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion
PED	pulsed electrodeposition
PED	Plasma-Emissions-Detektor
PEIS	potentiostatische EIS
PEM	polymer electrolyte membrane
PEV	Primärenergieverbrauch
PFSA	perfluorated sulfonic acid
PTFE	Polytetrafluorethylen
RE	Referenzelektrode
REM	Raster-Elektronenmikroskopie
RH	relative humidity
RT	Raumtemperatur
SE	Sekundärelektronen
SHE	standard hydrogen electrode
SSK	Strom-Spannungs-Kennlinie
SoC	State of Charge
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
VE	Spannungseffizienz
VUZ	Ventilumschaltzeit
WVA	Wasserstoff-Verzehr-Anode
XRD	X-ray diffraction
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkondioxid

# 1. Einleitung und Theorie:

## 1.1 Regenerative Energietechnik vs. Energiewende

Die Bevölkerung der Erde wächst unentwegt in exponentiellem Maße. Stand zum Jahreswechsel 2015/16 sind knapp 7,4 Mrd. Menschen auf der Welt und für das Jahr 2050 werden es, Hochrechnungen zufolge, bereits 9,8 Mrd. sein [1, 2]. Dies entspricht einem Zuwachs von über 32% in den nächsten drei Jahrzehnten. In Korrelation dazu steigt natürlich auch der Bedarf an Wärme, Strom und Transportenergie (Abbildung 1). Betrachtet man sich den Primärenergieverbrauch (PEV) nach Ländern bzw. Kontinenten sieht man recht deutlich die Steigerungen der einzelnen Energiebedürfnisse. Von 1990 bis 2013 stieg der Gesamt-PEV weltweit von 367,1 EJ auf 567,5 EJ. Dies entspricht einer Steigerung von 54,6%, oder im Schnitt 8,71 EJ pro Jahr, was 2,4%/a entspricht [3].

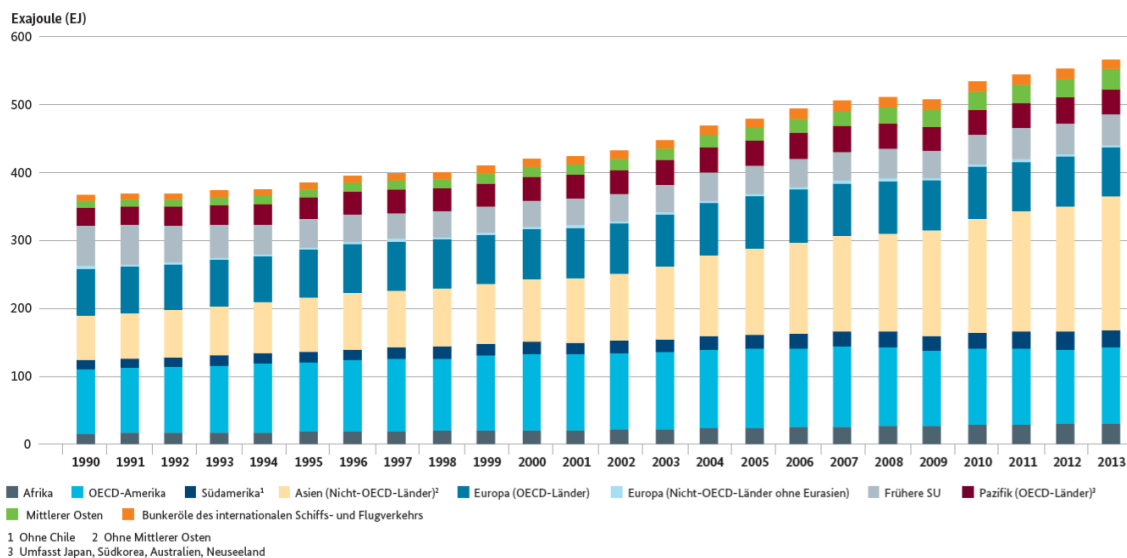


Abbildung 1: Primärenergieverbrauch weltweit aufgeschlüsselt nach Kontinenten [3]

Betrachtet man sich die Energieverbräuche im Detail, so fällt auf, dass nicht-OECD-Länder (Organisation for Economic Co-operation and Development), wie z.B. Indien, China (im Diagramm hautfarben dargestellt) oder andere Entwicklungs- und Schwellenländer, den größten Verbrauchszuwachs haben. Hohes Bevölkerungswachstum und rasanter Ausbau an Industrie und Gewerbe treiben dort den Energiebedarf überproportional in die Höhe. Dieser Trend wird sich in Zukunft weiter, bzw. in drastischerem Maße, fortsetzen [3].

Im Gegenzug dazu lässt sich hier Deutschland als Positiv-Beispiel nennen. Als eines der wenigen Länder weltweit kann Deutschland einen negativen Zuwachs der PEV verzeichnen,

also eine Reduzierung des PEV. Dies lässt sich dadurch erklären, dass Deutschland seit vielen Jahren bereits eine kontinuierliche Effizienzoptimierung im Energiesektor verfolgt und somit den Energieverbrauch nachhaltig verringert. Dies wird zum einen durch die sehr nachhaltig ausgelegte Energiepolitik der Vorreiter-Rolle Deutschlands bei der Energiewende forciert, zum anderen der Abhängigkeit von importierten Brennstoffen geschuldet. Weniger Verbrauch bedeutet geringere Abhängigkeit. Begriffe wie Energiewende [4], Kyoto [5], Agenda 2030 und 2050 [6] spielen hier eine Rolle.

Um dem steigenden Energiebedarf entgegenzuwirken, muss auch die Energieversorgung erweitert bzw. optimiert werden. Dies stellt Energieversorger, Politik und Wissenschaft vor enorme Probleme, da die bisher genutzten Techniken zum Großteil auf fossilen Brennstoffen beruhen. Die Erhöhung der Fördermengen zur Befriedigung der Energiebedürfnisse wird bald keine Option mehr darstellen, da die dafür genutzten Anlagen ihr Maximum erreichen werden und es zu einem Förderplateau kommen wird, gefolgt von einem Rückgang der Fördermengen aufgrund der Verknappung der Reserven. Dazu eine Prognose der EnergyWatchGroup aus dem Jahre 2013 (Abbildung 2) [3].

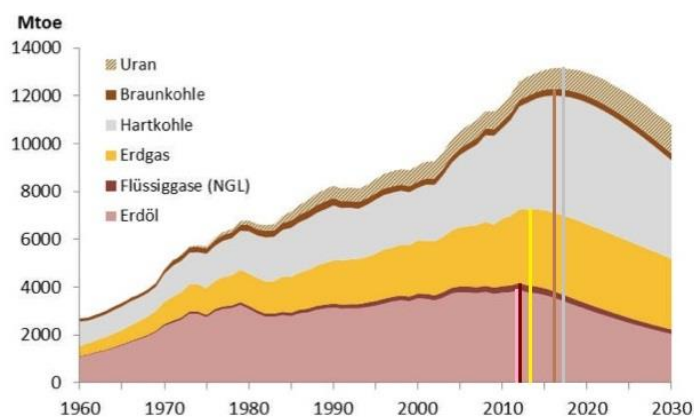


Abbildung 2: weltweite Förderung fossiler und nuklearer Brennstoffe [3]

Man sieht deutlich, dass die Fördermengen zum Teil bereits ihr Maximum erreicht haben und in den nächsten Jahren rückläufig sein werden. Dadurch, dass der Primärenergiebedarf aber weiter steigt entsteht für zukünftige Generationen ein drastisches Energieversorgungsproblem.

Als Ausweg aus dieser Zwickmühle wird die Nutzung regenerativer oder unendlicher Energiequellen wie Sonne, Wind, Wasser, Geothermie oder Biomasse forciert. Theoretisch liefern diese mehr als genügend Energie, um nachhaltig den Energieverbrauch zu decken. Um dies zu verdeutlichen, wurde in der folgenden Grafik (Abbildung 3) als Beispiel die jährliche Sonneneinstrahlung mit dem weltweiten Energieverbrauch pro Jahr und den Energie-

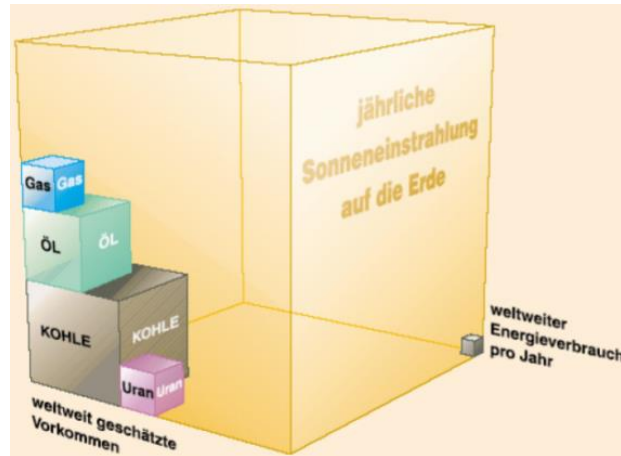


Abbildung 3: Vergleich Vorkommen fossiler Brennstoffe und solarer Energie mit Energieweltverbrauch [7]

ressourcen verglichen. Graphisch ist sehr gut zu erkennen, dass die jährliche Einstrahlung an Energie ein Vielfaches des Verbrauchs ist, so dass bereits Nutzung von wenigen Prozent der eingestrahlt Energie ausreicht um die Versorgungsprobleme zu beseitigen [3].

Jedoch sind die Techniken zur Nutzung dieser grünen Energiequellen entweder noch zu ineffizient oder zu standortgebunden um flächendeckend eine Energieversorgung zu gewährleisten. Weitere Problematiken der Umstellung sind Fluktuation der Energieträger und der damit verbundene Speicherbedarf, vor allem in Bezug auf Kapazität und Dynamik. Hierzu zur Verdeutlichung die folgenden Diagramme (Abbildung 4 - Abbildung 5), welche Energieerzeugung durch Windstrom und Energieverbrauch in Deutschland über mehrere Tage zeigen. In Schwarz sieht man die erzeugte Strommenge, in Rot den typischen Verlauf einer Lastkurve des Stromverbrauchs in Deutschland und in Blau die erzeugte Strommenge im Jahre 2030.

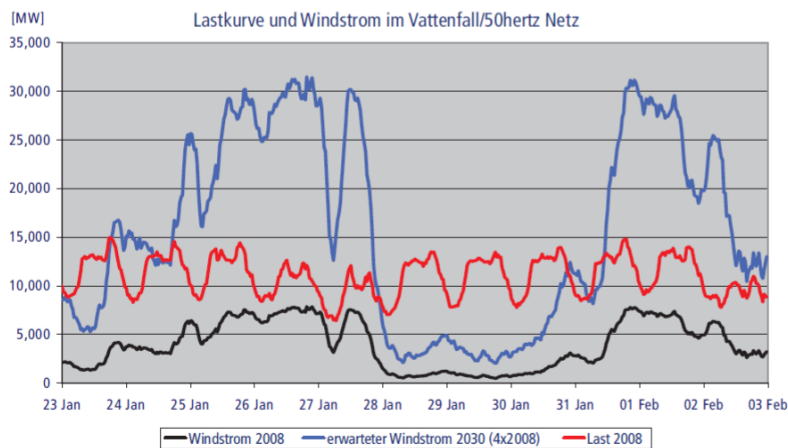


Abbildung 4: Lastkurve und Windstrom über mehrere Tage im Vattenfall Stromnetz [8]

Die Werte für 2030 wurden aus den Werten von 2008 mit dem Faktor 4 generiert, in einfacher Annäherung an die von der Politik forcierte Agenda 2030, in der 30% des Stromes aus regenerativen Quellen erzeugt werden sollen. Man erkennt deutlich, dass die Lastkurve die

Stromkurve im Jahre 2008 übersteigt, wodurch die Nutzung von anderen Energiequellen, wie fossilen, noch von Nöten ist. Weiter erkennt man, dass der Windstrom kein konstantes Maß liefert, sondern intermittierend ist, was mit zunehmender Stromgewinnung aus dieser Quelle zu großen Problemen führt. Betrachtet man die abgeschätzten Werte für das Jahr 2030, so gibt es Bereiche, in denen ein Energieüberschuss, aber auch Bereiche in denen Energiedefizite herrschen. Sollte man in Zukunft also die Strom- bzw. Energieversorgung auf diese Quellen aufbauen, muss ein Weg gefunden werden, das konstante bzw. relativ periodische Lastprofil mit dem der fluktuierenden Energieerzeugung in Einklang zu bringen. Der Bedarf an geeigneten Speichermedien und sogenannten Smart-Grids wird daher unumgänglich sein. Würde man den überschüssigen Strom über intelligente Netze in daran angeschlossene Speicher übertragen, könnte man, im Falle von Stromdefiziten, diesen wieder rückverstromen und nutzen (siehe Abbildung 5 links). In violett der Überschussstrom und in orange der Defizitstrom farblich hervorgehoben [8].

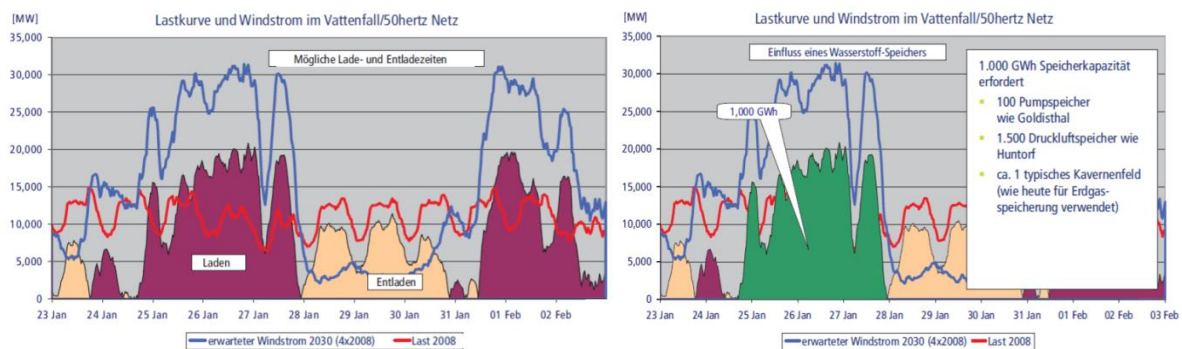


Abbildung 5: Lastkurve und Windstrom über mehrere Tage im Vattenfall Stromnetz inkl. Vergleich mit bereits genutzten Speichersystemen wie Pumpspeicher [8]

Anhand der Graphik sieht man, dass die Speichersysteme in der Lage sein müssen, Strommengen im TW-Bereich auf- und abgeben zu können und ebenso zeitliche Intensitätssprünge im GW-Bereich zu verkraften. Des Weiteren muss der Speicher die Energie über einen Zeitraum von mehreren Tagen halten können. Hierzu, siehe Abbildung 5 rechts, ein Vergleich mit ausgewählten bereits genutzten Speichersystemen. Dort ist ersichtlich, dass es aber durchaus Systeme gibt, die mit derartig großen Strommengen umgehen können. Hierbei handelt es sich um Wasserstoff- und Methanspeichersysteme, genauer gesagt um Elektrolysen, welche Strom in chemische Energieträger wie Wasserstoff und Methan umwandeln. In der folgenden Graphik nochmals ein detaillierterer Blick auf die bestehenden Speichersysteme (Abbildung 6) [8].



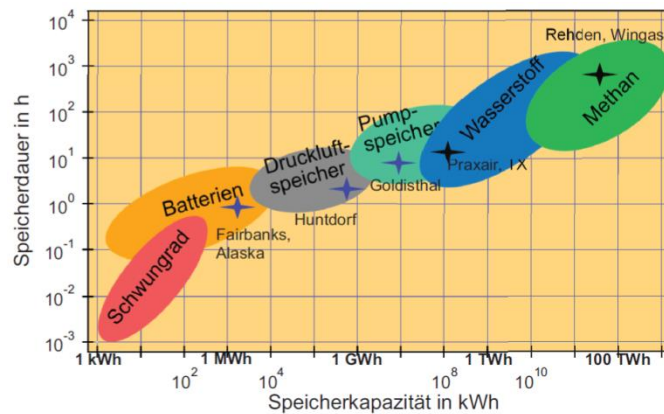


Abbildung 6: Vergleich von Kapazität und Speicherdauer bestehender Speichersysteme [9]

Wasserstoff und Methan, gewonnen aus Elektrolyseprozessen mit regenerativem Strom, stellen mit Abstand die geeignetsten Speichersysteme dar. Diese Systeme werden allgemein unter dem Namen Power2Gas oder Wind2Gas zusammengefasst. Sowohl in Speicherdauer als auch in Speicherkapazität bieten diese Stoffspeicher genügend Potenzial für die zukünftige, regenerative Energieversorgung. In Deutschland könnte im Falle des Methans hierfür auch bereits ein gut ausgebautes Erdgasnetzwerk mit Kraftwerken, Rohrleitungen oder Tankstellen, genutzt werden, in welchem permanent Erdgas in einer genügenden Menge eingelagert ist, um damit Deutschland 100 Tage lang mit Energie zu versorgen [10]. Wasserstoff bietet zwar auch großes Potenzial, hat aber aufgrund seiner schlechteren Speicher- und Transportfähigkeit, wirtschaftlich gesehen, den größeren Nachteil [9, 10].

Bei der Wahl des geeigneten Energieträgers bzw. Speichermediums muss immer auch auf die CO<sub>2</sub>-Bilanz geachtet werden. Durch die Emission von Treibhausgasen, worunter Kohlendioxid den größten Anteil liefert, kommt es zum Treibhauseffekt und einer Erhöhung der Weltdurchschnittstemperatur [11]. Im Falle des Methans entsteht bei dessen Verbrennung Kohlendioxid und Wasser, wodurch Methan, wie die meisten fossilen Brennstoffe, eine negative Bilanz aufweist, jedoch trifft dies nur auf fossiles Methan zu. Wie in Kapitel 1.4.3 im Detail beschrieben, wird Regenerat-Methan aus Kohlendioxid und Wasserstoff gewonnen. Durch die Verbrennung des Methans entsteht wiederum Kohlendioxid, wodurch die CO<sub>2</sub>-Bilanz ausgeglichen werden kann. Wird die benötigte Energie für die Gewinnung des Methans nun aus regenerativer Wind- oder Sonnenenergie erschlossen, so kann man Methan aus diesen Quellen zur Gruppe der grünen Energieträger zählen. Es zeichnet sich als äußerst zukunftssträchtiger Kandidat zur Erfüllung der Energiewende aus. Daher ist es auch nicht verwunderlich, dass es auf diesem Gebiet bereits viele Forschungs- und Entwicklungsprojekte, sowohl auf industrieller als auch auf universitärer Basis, gibt.

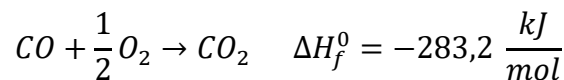
## 1.2 Kohlenstoffdioxid und Methan – Zwei Treibhausgase

### 1.2.1 Vorkommen und Anwendungen CO<sub>2</sub>

Entdeckt wurde Kohlendioxid im Jahre 1577, durch den flämischen Chemiker Johan Baptista van Helmont, beim Verbrennen von Holzkohle.

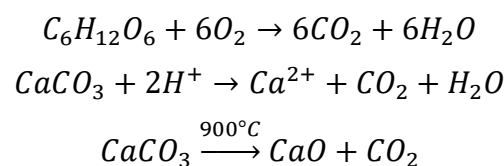


bzw.



Kohlendioxid zählt zur Gruppe der Treibhausgase und ist existenziell für ein lebenswertes Klima in unserer Atmosphäre. Durch die Absorption der von der Erde emittierten langwelligen Wärmestrahlung herrschen dadurch moderate Temperaturen auf der Erde. In der Atmosphäre beträgt der Anteil an CO<sub>2</sub> derzeit rund 0,03%; dies entspricht 400ppm bzw. 30 Gt. Durch Erhöhung dieses Gehaltes steigt auch die Absorption an Wärmestrahlung, wodurch ein Anstieg der Durchschnittstemperaturen bedingt ist und zu weltweiten klimatischen Folgen führt (siehe Kapitel 1.2).

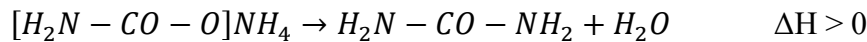
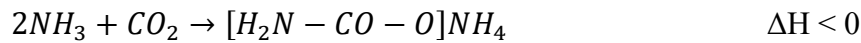
Kohlendioxid entsteht, neben Wasser, als Reaktionsprodukt bei Verbrennungen von Kohlenstoff bzw. kohlenstoffhaltigen Verbindungen. Es entsteht bei der Atmung von Mensch und Tier oder bei der Zersetzung organischer Materie (Fäulnisprozesse oder Verbrennungen).



Technisch gewinnt man es aus der Verbrennung von Koks an Sauerstoff, durch thermische Zersetzung von Carbonaten (z.B. Kalkbrennverfahren: Zersetzung von Kalk zu Kalziumoxid und CO<sub>2</sub>) oder aus Carbonaten oder carbonathaltigen Lösungen unter Säureeinfluss (z.B. Mineralwasser oder Alkali- und Erdalkalicarbonate).

Anwendung findet Kohlendioxid in vielen Bereichen der Industrie, sowohl in festem, flüssigen, gasförmigem als auch in überkritischem Aggregatzustand. In Form von Trockeneis wird Kohlendioxid zu Kühlzwecken genutzt z.B. für Lebensmittel. In Feuerlöschern nutzt man es aufgrund seiner Reaktionsträgheit als Löschmittel. Im chemischen Sektor wird CO<sub>2</sub>

bei exothermen Reaktionen zum Kühlen oder zum Steuern und Kontrollieren der Reaktionskinetik genutzt. Darüber hinaus nutzen verschiedene Mess- und Analysegeräte flüssiges Kohlendioxid zu Kühlzwecken. Auch bei der Herstellung von Harnstoff, welcher Verwendung als Düngemittel, Zusatzstoff für Kosmetika, als Keratolytikum oder als Antimykotikum findet, nutzt man  $\text{CO}_2$  als Ausgangsprodukt.



Darüber hinaus hat  $\text{CO}_2$  bei der Synthese von Salicylsäure große Bedeutung als Vorstufe der Acetylsalicylsäure erreicht. Die Säure selbst wird über eine basenkatalysierte Kolbe-Schmitt-Reaktion (Abbildung 7) aus Phenol und  $\text{CO}_2$  hergestellt.

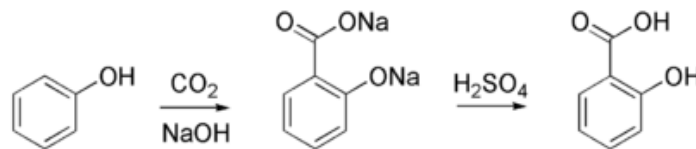


Abbildung 7: Kolbe-Schmitt-Reaktion zur Synthese der Salicylsäure [12]

Weitere Anwendungen für Kohlendioxid sind Verflüssigung von Prozess-Gasen, industrielles Schutzgas (z.B. beim Elektroschweißen) oder Einsatz in der Getränkeindustrie als Sprudelzusatz. Überkritisches  $\text{CO}_2$  wird außerdem bei der Herstellung von entkoffeiniertem Kaffee genutzt, welches Koffein aus Kaffeebohnen extrahiert.

### 1.2.2 Eigenschaften und physikochemische Daten zu $\text{CO}_2$

Kohlendioxid ist ein farb- und geruchloses Gas, hat eine molare Masse  $44,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ , eine Dichte von  $1,98 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$  und eine C-O-Bindungslänge von 116,3pm (Abbildung 8). Das Gas ist weder brennbar noch toxisch. In größeren Mengen kann es, durch die Verdrängung von Sauerstoff in der Lunge, erstickend wirken.

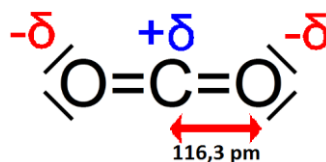


Abbildung 8: Dipolmomente und Bindungslänge von  $\text{CO}_2$

Durch die lineare Anordnung heben sich die Dipolmomente gegenseitig auf. Zwar sind die C-O-Bindungen polarisiert, aber in der Summe ist das Gesamtmoment symmetriebedingt null.

Bei Normaldruck (1013mbar) besitzt Kohlendioxid 2 Aggregatzustände (gasförmig und fest) und die Sublimationstemperatur liegt bei  $-78^{\circ}\text{C}$  (Abbildung 9). Erhöht man den Druck über den Tripelpunkt ( $-56,6^{\circ}\text{C}$  und 0,518 MPa) hinaus, so lässt sich auch der flüssige Aggregatzustand erreichen. Unterhalb von 518kPa ist dies nicht möglich. Der kritische Punkt liegt bei  $31,0^{\circ}\text{C}$  und 7,38MPa. Oberhalb der kritischen Parameter liegt Kohlendioxid als superkritisches Fluid vor und lässt sich weder dem festen noch dem flüssigen Zustand zuordnen.

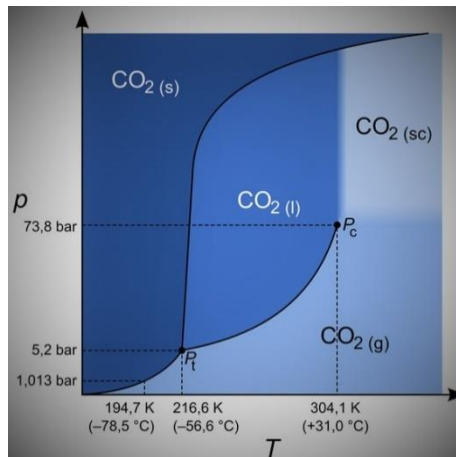


Abbildung 9: Phasendiagramm  $\text{CO}_2$  [13]

Kohlendioxid ist linear aufgebaut, besitzt eine Standardbildungsenthalpie  $\Delta H_f^0 = -393,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  (bei  $25^{\circ}\text{C}$  und 1013mbar) und eine absolute Entropie  $s_f^0 = 213,6 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$  (bei  $25^{\circ}\text{C}$  und 1013mbar). Somit berechnet sich bei Normalbedingungen die freie Standardbildungsenthalpie zu  $\Delta G_f^0 = -394,38 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ , wodurch die Bildung von  $\text{CO}_2$  aus den Reinstelementen thermodynamisch begünstigt wird.

Nun werfen wir noch einen kurzen Blick auf das Molekülorbital-Schema (Abbildung 10) von Kohlendioxid, um genaueren Einblick in die elektronische Struktur und Aufbau des Moleküls zu bekommen. Kohlenstoff hat die Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^2$ , somit 4 Valenzelektronen, und Sauerstoff  $1s^2 2s^2 2p^4$ , also 6 Valenzelektronen. Aus den Elektronenkonfigurationen wissen wir somit, dass insgesamt 14 Valenzelektronen auf die Molekülorbitale (MO) verteilt werden müssen. Durch die Kombination der Atomorbitale (AO) spalten sich die MO in bindende und antibindende auf. Ob bindend oder antibindend hängt dabei von der Überlagerung der Atomorbitale und deren Wellenfunktionen  $\Psi$  ab. Unter Beachtung der Besetzungsregeln für Orbitale (Pauli-Prinzip und Hund'sche Regel) ergeben sich, im Falle des Kohlendioxids, aus allen realisierbaren Kombinationen der AO zwei bindende  $\sigma$ -MO und zwei antibindende  $\sigma^*$ -MO. Des Weiteren bilden sich zwei bindende  $\pi$ -

MO und zwei antibindende  $\pi^*$ -MO und jeweils zwei 2s und 2p-Orbitale, die keine MO bilden. In Abbildung 13 sind zur besseren Verständlichkeit auch die entsprechenden Kombinationen der AO dargestellt.

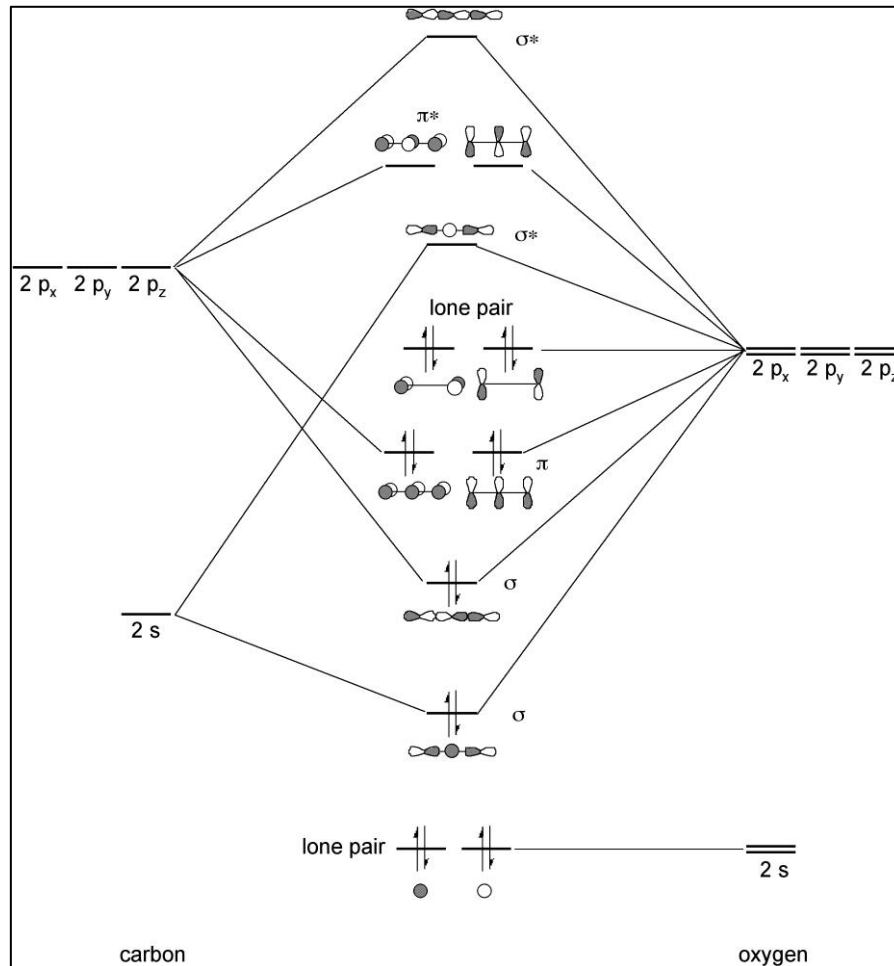


Abbildung 10: MO-Schema Kohlendioxid [14]

Dadurch, dass die antibindenden MO nicht mit Elektronen besetzt sind, bilden sich, wie bereits erwähnt, zwei  $\sigma$ - und zwei  $\pi$ -Bindungen aus. Die nicht zur Bindung beitragenden Atomorbitale der Sauerstoffatome (jeweils 2s und 2p) sind mit Elektronen voll besetzt und bilden somit jeweils zwei freie Elektronenpaare an den Sauerstoffatomen aus. Somit haben wir vier Bindungen und vier freie Elektronenpaare (vgl. Abbildung 8). Betrachtet man sich das LUMO (Lowest unoccupied molecule orbital), also die leeren antibindenden MO, ist aber auch deutlich zu erkennen, dass diese mit Elektronendonatoren oder kathodischen Adsorptionsprozessen interagieren können. Durch eine teilweise Füllung dieses antibindenden  $\sigma$ -Orbitals (z.B. durch eine Reduktion des  $\text{CO}_2$ , Anregung von Elektronen aus dem HOMO) kann somit das korrespondierende bindende  $\sigma$ -Orbital geschwächt oder sogar neutralisiert werden, was zu einem aktiviertem Zustand des  $\text{CO}_2$  führt. Daher ist es nicht verwunderlich,

dass bei den meisten Prozessen, in denen Kohlendioxid als Edukt verwendet wird die Aktivierung, bzw. Reduktion ( $e^-$  - Aufnahme) als geschwindigkeitsbestimmender Schritt (RDS, Rate-Determining-Step) gilt. Dazu im Folgenden eine kurze Auflistung (Abbildung 11) von Reaktionen des Kohlendioxids als Oxidationsmittel mit zugehöriger freien Reaktionsenthalpie und Standardpotenzialen gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE).

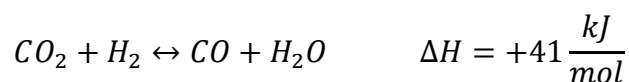
Reaktion	$\Delta G^\circ / \text{kJ/mol}$	$E^\circ / \text{V vs. NHE}$
$2 \text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	+91,8	-0,475
$\text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{HCOOH}_{(aq)}$	+38,4	-0,199
$\text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}$	+19,9	-0,103
$\text{CO}_{2(g)} + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \rightarrow \text{HCHO}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$	+27,5	-0,071
$\text{CO}_{2(g)} + 6 \text{H}^+ + 6 e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-17,3	+0,030
$\text{CO}_{2(g)} + 8 \text{H}^+ + 8 e^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-130,8	+0,169

Abbildung 11: Reaktionen des  $\text{CO}_2$  und deren freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G^\circ$  und Standardpotenzial  $E^\circ$  gegen NHE bei pH 1 [15]

Man erkennt, dass durch die eng beieinanderliegenden Potenziale eine geeignete katalytische Reaktionsführung benötigt wird, um selektiv ein Reaktionsprodukt zu erhalten. Hier wird aber in Kapitel 1.5.2 ausführlich eingegangen.

Darüber hinaus sind noch Gleichgewichtsreaktionen mit Kohlenmonoxid zu erwähnen. Da bei den meisten Reaktionen mit  $\text{CO}_2$  als Reaktionspartner  $\text{CO}$  entsteht, sollten diese immer beachtet werden.

Zum einen wäre hier das Wassergasgleichgewicht zu nennen,



zum anderen das Boudouard-Gleichgewicht



Diese Gleichgewichte sind temperaturabhängig und liegen bei hohen Temperaturen auf Seite der Produkte. Daher sollten die GG bei Reaktionen unter Normalbedingungen (20°C, 1013mbar) auf der Seite der Edukte (links) liegen und Kohlenmonoxid, anhand thermodynamischer Gesichtspunkte, nicht gebildet werden, da es über das GG in Kohlendioxid umgewandelt werden würde.  $\text{CO}$  ist metastabil bei RT, jedoch ist die Umwandlung zu  $\text{CO}_2$  kinetisch sehr stark gehemmt, wodurch  $\text{CO}$  nur sehr langsam umgewandelt wird. Im Gegensatz dazu kann man aber auch das GG bei hohen Temperaturen

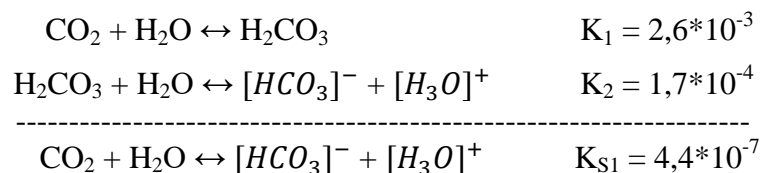
(>1000°C) ausnutzen, um das GG auf die CO-Seite zu verschieben. Hier lässt sich als Paradebeispiel der Hochofenprozess nennen. Bei diesem wird das aus Koks gebildete CO<sub>2</sub> zu CO reduziert, um damit dann unter Reduktion der Eisenerze selbst wieder zu CO<sub>2</sub> oxidiert zu werden. Durch die hohen Temperaturen bildet sich aus dem Kohlendioxid ständig wieder Kohlenmonoxid.

Zum Schluss noch ein Blick auf das Verhalten von Kohlendioxid im wässrigen Medium. Löst man CO<sub>2</sub> in einer wässrigen Lösung, bildet sich nur in sehr geringen Mengen Kohlensäure. Die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in wässrigen Lösungen ist im Vergleich zu anderen Gasen relativ hoch (siehe Tabelle 1).

Gas	Löslichkeit bei 20°C [ $\frac{mg}{L \text{ Wasser}}$ ]	Löslichkeit bei 20°C [ $\frac{g}{kg \text{ Wasser}}$ ]	Löslichkeit bei 20°C [ $\frac{\mu mol}{mol \text{ Wasser}}$ ]
Ethylen	150	0,15	104
Helium	1,5	0,0015	10
Kohlendioxid	1700	1,7	696
Kohlenmonoxid	285	0,285	18
Methan	23	0,023	26
Sauerstoff	44	0,044	25
Stickstoff	29	0,019	12
Wasserstoff	1,6	0,0016	14

Tabelle 1: Löslichkeit von verschiedenen Gasen in wässrigen Medien [16]

Nur ca. 0,2% des gelösten Kohlendioxids liegen in Form der instabilen Kohlensäure vor, da diese direkt in Protonen und Hydrogencarbonat-Ionen zerfällt. Der Hauptteil liegt in Form von gasförmigem CO<sub>2</sub> in Wasser vor (Vgl. Sprudel), da das GG weit auf der linken Seite liegt (Gleichgewichtskonstanten bei 25°C und 1013mbar [15]).



Die Hydrogencarbonate stehen im Gleichgewicht mit Carbonat-Ionen und können durch eine weitere Deprotonierung zu diesen umgewandelt werden.



Mit einem pK<sub>s1</sub> von 6,5 und einem pK<sub>s2</sub> von 10,4 zählt die Kohlensäure damit zu den mittelstarken zweiprotonigen Säuren. Jedoch liegt nur ein geringer Prozentsatz des Kohlendioxids als Hydrogencarbonat und somit ein noch geringerer Satz als Carbonat vor. Zur Verdeutlichung hierzu ein Hägg-Diagramm der Kohlensäure bei 25°C, in welchem der pH-Wert gegen die logarithmierten Anteile der einzelnen Spezies aufgetragen ist (siehe Abbildung 12).

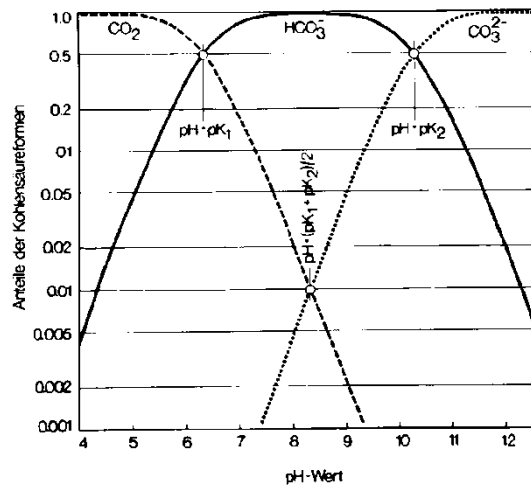


Abbildung 12: Hägg-Diagramm  $\text{H}_2\text{CO}_3$  [17]

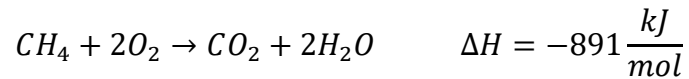
Unterhalb von pH 4 liegt mehr als 99%  $\text{CO}_2$  und weniger als 1%  $[\text{HCO}_3]^-$  vor.  $[\text{CO}_3]^{2-}$  nur im Spurenbereich. Bei pH 6,5 ( $\text{pH} = \text{pK}_{s1}$ ) liegen  $\text{CO}_2$  und  $[\text{HCO}_3]^-$  jeweils zu ca. 50% vor,  $[\text{CO}_3]^{2-}$  immer noch im Spurenbereich. Bei pH 8,4 ( $\text{pH} = \text{Mittelwert aus } \text{pK}_{s1} \text{ und } \text{pK}_{s2}$ ) liegt ca. 98% als  $[\text{HCO}_3]^-$  vor;  $\text{CO}_2$  und  $[\text{CO}_3]^{2-}$  jeweils zu 1%. Erreicht der pH-Wert die 10,4 ( $\text{pH} = \text{pK}_{s2}$ ) liegen  $[\text{HCO}_3]^-$  und  $[\text{CO}_3]^{2-}$  zu jeweils ca. 50% und  $\text{CO}_2$  in Spuren vor. Ab einem pH-Wert von 12,5 liegt  $[\text{CO}_3]^{2-}$  zu mehr als 99% vor,  $[\text{HCO}_3]^-$  unter 1% und  $\text{CO}_2$  in Spuren. Unter Basenzugabe kann man somit das GG auf die rechte Seite verschieben, durch Entzug der Protonen, so dass Carbonat erst im stark alkalischen Milieu vorhanden ist und umgekehrt.

### 1.2.3 Vorkommen und Anwendungen $\text{CH}_4$

Methan hat die Summenformel  $\text{CH}_4$  und ist der einfachste Vertreter der gesättigten Kohlenwasserstoffe, den Alkanen. Methan kommt auf der Erde als einer der Hauptbestandteile des Erdgases vor (siehe Tabelle 2), wodurch es in größeren Mengen bei vulkanischen Aktivitäten in die Atmosphäre austritt. Zudem ist es als festes Methanhydrat in großen Tiefen von Ozeanen gebunden, entsteht bei landwirtschaftlichem Anbau verschiedener Lebensmittel, wie z.B. Nassreisanbau und in großen Mengen in der Tierhaltung (z.B. Rinderzucht). Darüber hinaus entsteht es auch bei Gär- oder Zersetzungsprozessen von organischer Materie in sauerstofffreier Atmosphäre, vermehrt in sumpfigen Gebieten oder in verschmutzten Gewässern.



Verwendung findet Methan bei der Wärme- und Energieerzeugung in Kraftwerken oder als Treibstoff in Fahrzeugen. Dabei wird diese mit Hilfe von Sauerstoff in einer exothermen Reaktion zu Kohlendioxid und Wasser verbrannt.



Industriell wird Methan aus Erdgas durch Raffination gewonnen, da dieses zu großen Teilen daraus besteht (Tabelle 2). Je nach Förderort kann dieses in den Gehalten der verschiedenen Bestandteile variieren.

Name	Formel	Gehalt in Vol.-%	Siedepunkte in ° C
Methan	CH <sub>4</sub>	70-90	-162
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0-5	-89
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0-5	-42
Butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0-5	-0,5
Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0-5	36
Hexan und größer	> C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0-5	69
Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>	0-8	-78,5
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	0-0,2	-183
Stickstoff	N <sub>2</sub>	0-5	-196
Schwefelwasserstoff	H <sub>2</sub> S	0-5	-60,2
Edelgase	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Ra	Spurenbereich	-268,9 bis -61,3
Wasser	H <sub>2</sub> O	0-5	100

Tabelle 2: Typische Zusammensetzung Erdgas [18]

#### 1.2.4 Eigenschaften und physikochemische Daten zu CH<sub>4</sub>

Methan ist ein farb- und geruchsloses Gas, besitzt bei Normalbedingungen einen Schmelzpunkt von -183°C und einen Siedepunkt von -161°C. Durch die sehr geringen Unterschiede in den Elektronegativitäten (C: 2,5, H: 2,1) bilden sich zwar schwache Dipolmomente aus, jedoch durch die tetraedrische Anordnung um das Kohlenstoffzentrum neutralisieren sich diese in der Summe über das komplette Molekül. Daraus resultiert der apolare Charakter des Moleküls und somit auch die schlechte Löslichkeit in polaren Medien wie Wasser (Löslichkeit  $23 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ , Tabelle 1). Methan hat eine Standardbildungsenthalpie  $\Delta H_f^0 = -74,85 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  (bei 25°C und 1013mbar) und eine absolute Entropie  $S^0 = 186,2 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$  (bei 25°C und 1013mbar). Somit berechnet sich bei Normalbedingungen die freie Standardbildungsenthalpie zu  $\Delta G_f^0 = -59,79 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ , wodurch die Bildung von CH<sub>4</sub> aus den Reinstelementen thermodynamisch begünstigt ist.

### 1.3 Power2Gas - Kombination von Elektrolyse und Sabatier-Prozess

In diesem Kapitel werde ich auf Grundlagen der Wind2Gas-Systeme und deren Stand der Technik eingehen. Ferner auf die zugrundeliegenden Teilprozesse wie Elektrolyse und Sabatier-Prozess, sowie im Hinblick auf industrielle Nutzung als auch Potenzial solcher Energiespeichersysteme eine vergleichende Analyse durchführen.

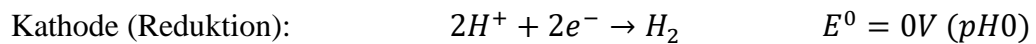
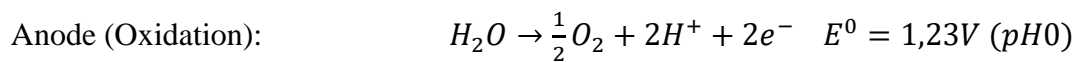
Wie bereits in Kapitel 1.2 erläutert, wird zur Lösung der zukünftigen Energieversorgung ein Speichersystem benötigt, welches sowohl dynamisch als auch kapazitiv genug ist um die intermittierende regenerative Energie aufnehmen zu können und diese über einen längeren Zeitraum zu erhalten. Als vielversprechende Lösung bieten sich hier Stoffspeicher an, also die Speicherung von elektrischer in Form von chemischer Energie. Somit könnte man mit Stoffspeichern, wie Methan, viele Probleme wie Speicherung, Transport, Grundlast, Netzversorgung oder CO<sub>2</sub>-neutrale Energieversorgung lösen. Da Methan durch das bereits existierende Erdgasnetz auch den Faktor Großspeicher und Transport als Pluspunkt hat, richten sich Wind2Gas-Systeme im Moment eher in diese Richtung aus. Darüber hinaus kann durch geeignete Wahl der Funktionsmaterialien und Katalysatoren eine Vielzahl an chemischen Produkten erzeugt werden, unter anderem Treibstoffe wie Dimethylether und Kerosine, chemische Rohstoffe wie Methanol, Ethanol, Ethylen oder höhere Kohlenwasserstoffe.

Zuerst würde ich gerne auf die beiden grundlegenden Prozesse Elektrolyse und Sabatier eingehen und diese detaillierter erläutern. Im Anschluss daran folgen die Wind2Gas- bzw. Wind2Power-Systeme.

#### 1.3.1 Elektrolyse

Generell unterscheidet man bei elektrolytischen Prozessen zwischen galvanischem Element und Elektrolyse, abhängig davon, ob die Redoxreaktion an den Elektroden freiwillig abläuft, oder ob man eine äußere Spannung anlegen muss. Laut Definition ist Elektrolyse: *„Unter Elektrolyse (griechisch: „Mittels Elektrizität trennen“) versteht man die Aufspaltung einer chemischen Verbindung unter Einwirkung des elektrischen Stroms. [19]“* Läuft eine Reaktion freiwillig ab ist es ein galvanisches Element und chemische Energie wird in

elektrische umgewandelt. Muss die Reaktion erzwungen werden ist es eine Elektrolyse und elektrische Energie wird in chemische umgewandelt. Dabei besteht der Prozess, im Falle der Wasserelektrolyse, aus zwei getrennten Teilprozessen, der Oxidation im Anodenraum (OER – Oxygen evolution reaction) und der Reduktion im Kathodenraum (HER – Hydrogen evolution reaction). Beiden Zelltypen (Galvanische Zelle und Elektrolyse) liegt immer eine Redoxreaktion zugrunde, welche anhand ihrer elektrochemischen Standardpotenziale und der daraus resultierenden Potenzialdifferenz bestimmt in welche Richtung die Reaktion freiwillig verläuft [20]. Im Falle des Wassers sind diese Teilprozesse die Oxidation des Sauerstoffs und die Reduktion des Wasserstoffs.



Die Standardpotenziale, oder auch Gleichgewichtsspannung genannt, ergeben sich aus dem Bestreben Elektronen aufzunehmen oder abzugeben. Je edler zum Beispiel ein Metall ist, desto geringer ist das Bestreben  $e^-$  abzugeben, also wird das edlere Metall reduziert. Je unedler zum Beispiel ein Metall ist, desto höher das Bestreben  $e^-$  abzugeben, also wird das unedlere Metall oxidiert. Somit erzeugt jedes Metall mit seinem Metallion eine Standardspannung, welche man relativ zu einer Standardelektrode setzen kann. Diese Referenz ist die Normalwasserstoffelektrode (NHE) und daraus ergeben sich Standard-Halbzellenpotenziale der Redoxpaare. Diese Halbzellenpotenziale gegen die NHE sind in der elektrochemischen Spannungsreihe aufgelistet (siehe Anhang). Schließt man zwei verschiedene Halbzellen miteinander kurz, kann man anhand der Liste voraussagen, welches Metall oxidiert (negativeres Potenzial, unedel) und welches reduziert (positiveres Potenzial, edel) wird [20].

Da es sich bei Redoxprozessen um Gleichgewichte handelt, müssen noch Abhängigkeiten wie Konzentration, Druck und Temperatur beachtet werden. Dies wurde durch die Nernst-Gleichung realisiert, welche die Aktivitäten von oxidiertem zu reduzierter Spezies ins Verhältnis setzt und diese zum Standardpotenzial addiert [20].

$$E_{Red/Ox} = E^0 + \frac{R * T}{z * F} * \ln\left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right)$$

Bei Standardbedingungen und unter Verwendung des dekadischen Logarithmus lässt sich die Gleichung vereinfachen zu

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{0,059V}{z} * \log\left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right)$$

Liegt das GG mehr auf der oxidierten Seite, wird das Standardpotenzial erhöht, liegt es auf der reduzierten Seite, erniedrigt. Verbindet man zwei Halbzellen, kann man die Differenz der beiden Halbzellenpotenziale berechnen, die sogenannte Elektromotorische Kraft (EMK) [20].

$$EMK = \Delta E = E_{Red} - E_{Ox} = E_{Red}^0 + \frac{0,059V}{z} * \log\left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right) - E_{Ox}^0 - \frac{0,059V}{z} * \log\left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right)$$

Ist  $\Delta E$  bzw.  $EMK > 0$  läuft die Reaktion freiwillig ab, ist also ein galvanisches Element. Ist sie  $< 0$  muss zwingenderweise von außen eine Spannung angelegt werden und man erzwingt die Elektrolyse. Über folgende Beziehung lässt sich die EMK auch in die freie Reaktionsenthalpie überführen

$$\Delta G = -z * F * \Delta E$$

Ist  $\Delta E > 0$ , ist  $\Delta G < 0$  und die Reaktion läuft freiwillig ab. Ist  $\Delta E < 0$  und somit  $\Delta G > 0$  läuft die Gegenreaktion freiwillig ab. Darüber hinaus muss noch beachtet werden, dass bei elektrochemischen Prozessen immer Überspannungen auftreten können. Diese können durch Diffusion, Reaktion, Elektrolyt, Adsorption oder Durchtritt verursacht werden und erzwingen eine höhere benötigte Klemmspannung, relativ gesehen zur Nernst-Gleichung, um die Reaktion in Gang zu setzen. Im Detail wird auf diese Prozesse und auf weitere elektrochemische Grundlagen in Kapitel 1.6.1 eingegangen [20].

Kommen wir nun zu der Unterscheidung der Elektrolyse nach der Art des Ladungsträgers, also der Ionen, welche zwischen den Elektrodenräumen wandern. Hierbei lassen sich mehrere Klassen finden, welche in Tabelle 3 zusammen gefasst sind.

Klassifizierung		Elektrolyt	Ladungsträger	Temperatur-Bereich in °C
Alkalische Elektrolyse	Klassisch	Base, z.B. KOH	OH <sup>-</sup>	40-90
	PEM	OH <sup>-</sup> -leitende Membran	OH <sup>-</sup>	20-100
Saure Elektrolyse	klassisch	Säure, z.B. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sup>+</sup>	20-80
	PEM	H <sup>+</sup> -leitende Membran	H <sup>+</sup>	20-100
Hochtemperatur Elektrolyse	klassisch	Yttrium dotiertes Zirkondioxid	O <sup>2-</sup>	700-1000

Tabelle 3: Übersicht verschiedener Elektrolysezellen [19, 21]

Im Falle der alkalischen Elektrolysen sind Hydroxidionen die Ladungsträger. Man kann diese in klassische alkalische Elektrolysezellen (AEC) und alkalische Polymerelektrolytmembran Elektrolysezellen (APEMEC) unterteilen. Auch bei der sauren Elektrolyse kann man in klassische saure Elektrolysezellen (AcEC) und saure Polymerelektrolytmembran Elektrolysezellen (PEMEC) weiter unterteilen. Hier wird durch Protonen der Transport der Ladung gewährleistet. Bei der Hochtemperatur Elektrolysezelle (HTEC), auch Solid Oxid Elektrolysezelle (SOEC) genannt, wird die Leitung durch Sauerstoffionen durch eine O<sup>2-</sup>-leitende Oxidschicht gesichert [19, 21]. Der prinzipielle Aufbau der verschiedenen Zelltypen ist in Abbildung 13 vergleichend zusammengefasst.

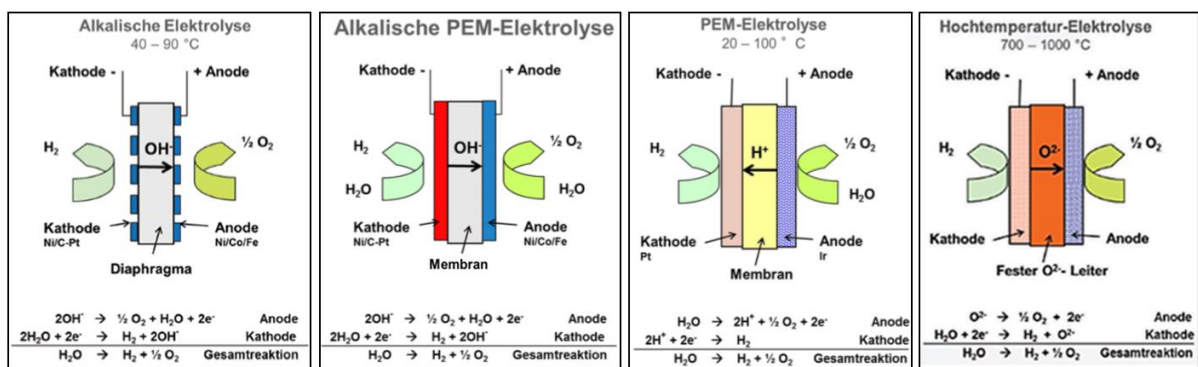


Abbildung 13: Zellaufbau Elektrolysetypen inkl. der ablaufenden Reaktionen [19, 21]

In der alkalischen Elektrolyse werden als Diaphragma poröse Materialien, wie NiO oder früher auch Asbest genutzt, welche mit entsprechenden Katalysatoren beschichtet sind. Als hauptsächlichster Unterschied zwischen AEC und APEMEC lässt sich hier die Verwendung einer anionenleitenden Membran anstelle des Diaphragmas nennen. Die sonstigen Funktionsmaterialien sind weitestgehend gleich. Als Katalysatoren werden in der Regel anodenseitig Ni/Co/Fe-basierte oder Raney-Nickel-basierte (Ni-Al-Legierung) Systeme verwendet und kathodenseitig Ni-basierte oder kohlenstoffgeträgerte Platin-Systeme. Als Elektrolyt verwendet man meist wässrige Lösungen von Kaliumhydroxid (Konzentration 20 - 40%) und die Elektrolyse wird zwischen 40° - 90°C, bei Stromdichten von 200 - 400  $\frac{mA}{cm^2}$  gefahren. Limitiert wird man bei der Betriebstemperatur durch den wässrigen Elektrolyten. Hier können durch die Verwendung von Druckelektrolyseuren aber auch höhere Temperaturen gefahren werden. Bei industriell genutzten Systemen liegt der Leistungsbereich bei 1 - 760  $\frac{Nm^3}{h}$ , was einer elektrischen Leistung von 5kW - 3,4MW pro Zelle entspricht. Bei entsprechender Stack-Bauweise lassen sich somit noch weit höhere Produktionsleistungen erzielen [21, 22, 23].

Wirft man einen Blick auf den Wirkungsgrad ( $P_{El} = 4,1 - 5,0 \frac{kWh}{Nm^3}$ ,  $\Delta H_R^0 = 3,54 \frac{kWh}{Nm^3}$ ),

$$\varepsilon_{Brennwert} = \frac{\dot{V}_{H_2} * \Delta H_R^0}{P_{El}}$$

lassen sich Systemwirkungsgrade von über 80% (Druckbetrieben über 75%) erreichen [23].

Kommen wir nun zu den PEM-Elektrolyseuren. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 13 ersichtlich. Als Separator wird in diesem Zelltyp eine protonenleitende Membran (z.B. Nafion<sup>®</sup>) verwendet. Als Katalysatoren verwendet man anodenseitig Edelmetallkatalysatoren auf Basis von Platin, Iridium, Ruthenium oder deren Oxide und kathodenseitig in der Regel kohlenstoffgeträgerte Platin-Katalysatoren. Viele Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet dienen ausschließlich der Reduktion oder vollständigen Substitution der teuren Edelmetalle. Als Elektrolyt fungiert destilliertes, entionisiertes Wasser und die Betriebstemperaturen liegen im Bereich von 20° - 100°C. Bei Temperaturen ab 80°C müssen aber Leistungseinbußen durch Austrocknung der Membran und der daraus resultierenden Reduktion der Protonenleitfähigkeit in Kauf genommen werden. Zudem ist man aufgrund des wässrigen Systems auf 100°C limitiert, sofern man nicht bei höheren Drücken arbeitet. Die Stromdichten von PEM-Systemen erreichen Werte im Bereich von 0,6 bis über  $2 \frac{A}{cm^2}$ . Somit liegen diese weit höher als die der alkalischen Elektrolyse, jedoch gibt es hier andere Faktoren wie Modulgröße, die die PEM-Systeme in ihrer Leistung reglementieren. So liegen die Produktionsmengen an Wasserstoff bei kommerziellen Zellen im Bereich von  $0,06 - 30 \frac{Nm^3}{h}$ , was der elektrischen Leistung von 0,3 - 150kW entspricht. Wirtschaftlich sind diese bisher nur im kleinen Leistungsbereich zu finden und haben daher eher in Nischenanwendungen ihren Platz [22, 23].

Bezieht man die Werte für den spezifischen Energieverbrauch wiederum auf den Brennwert ( $P_{El} = 3,9 - 7,5 \frac{kWh}{Nm^3}$ ,  $\Delta H_R^0 = 3,54 \frac{kWh}{Nm^3}$ ), so ergeben sich Wirkungsgrade von über 70% [23]. Auch hier erniedrigt sich der Energiebedarf bei Vergrößerung der Produktionsleistungen, was größere Systeme interessanter und wirtschaftlicher macht. Durch intensive Forschungsarbeit der letzten Jahrzehnte wird die Lebensdauer stetig verbessert, jedoch bleibt der entscheidende und limitierende Faktor hier die Membran bzw. deren Lebensdauer [23].

Zum Schluss nun noch einen kurzen Blick auf die Hochtemperaturelektrolyse. Zum Aufbau lässt sich wiederum Abbildung 13 heranziehen. Es existieren noch keine kommerziell erhältlichen

Zellen und nur sehr wenige industrielle Testanlagen. Die SOEC profitiert größtenteils durch Erfolge oder Weiterentwicklungen der SOFC (Solid oxide fuel cell), da sich im Arbeitsbereich dieser Hochtemperaturzellen sowohl Elektrolyse (Wasserspaltung), als auch galvanisches Element (Knallgas-Reaktion) durchführen lassen [23].

Als Ionenleitung/Separator kommt bei der SOEC eine sauerstoffleitende Keramik zum Einsatz, z.B. Yttriumstabilisiertes Zirkondioxid (YSZ). Als Katalysatoren werden anodenseitig in der Regel Nickel-Cermet-Verbindungen verwendet. Hierbei handelt es sich um eine anorganische Verbundkeramik, die auf Nickel und einer temperaturstabilen Keramik, wie YSZ, ScSZ (Scandium stabilisiertes Zirkondioxid) oder Ceroxid, basiert. Kathodenseitig nutzt man ähnlich zur Anode auch anorganische Verbundkeramiken. Hierbei werden oftmals Perovskite {z.B. (La,Sr)MnO<sub>3</sub>, (La,Sr)CoO<sub>3</sub>, (La,Sr)CeO<sub>3</sub>, (La,Sr)FeO<sub>3</sub>, (Sm,Sr)CoO<sub>3</sub>} mit YSZ kombiniert zum Einsatz gebracht. Die Zellen werden in einem Temperaturbereich von 700 - 1000°C betrieben, da hier die thermische Zersetzung von Wasser bereits einsetzt und somit ein geringeres Potenzial für die Elektrolyse erforderlich ist. Die Zersetzungsspannung ( $\Delta E = 1,23V$ ) erniedrigt sich dadurch in der Zelle bis auf Werte um die 1V bei Stromdichten im Bereich von  $0,2 - 2 \frac{A}{cm^2}$ . Durch die Reduzierung der Zersetzungsspannung lassen sich somit elektrische Wirkungsgrade größer als 100% erreichen, wobei man hier aber immer die Systemwirkungsgrade betrachten sollte, welche durch Faktoren wie Wärmeverluste, Rekuperation, Stromdichten und Betriebstemperaturen sehr stark variieren können. Hauptnachteile sind hier, ähnlich zur SOFC, mechanische und chemische Materialdegradation der Keramikkomposite und oft kommt es zu Delamination der Sinterschichten der Katalysatoren [23, 24, 25].

Parameter	Einheit	AEC	Tendenz in den nächsten Jahrzehnten	PEMEC	Tendenz in den nächsten Jahrzehnten	SOEC	Tendenz in den nächsten Jahrzehnten
Temperatur	°C	40 - 90	+	20 - 100	+	700 - 1000	-
Stromdichte	A/cm <sup>2</sup>	0,2 - 0,4	+	0,6 - 2	+	0,2 - 2	+
Zellspannung	V	1,8 - 2,4	-	1,8 - 2,2	-	1 - 1,5	-
Wirkungsgrad	%	70 - 87	+	67 - 82	+	(bis zu 100%)	+
Spezifischer Energieverbrauch Zelle (System)	kWh/Nm <sup>3</sup> (kWh/Nm <sup>3</sup> )	4,2 - 5,9 (4,5 - 7,0)	- (-)	4,2 - 5,6 (4,5 - 7,5)	- (-)	-	- (-)
Zellgröße	m <sup>2</sup>	bis zu 4	0	bis zu 0,03	+	-	0
Produktionsrate H <sub>2</sub>	Nm <sup>3</sup> /h	1 - 760	+	0,06 - 30	+	Bis zu 5,7	+
Lebensdauer Zelle (System)	h(a)	bis 90.000 (bis 30a)	0 (+)	Bis 20.000 (bis 20a)	+	-	+

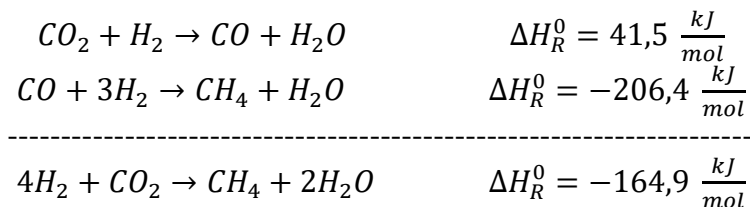
Tabelle 4: Zusammenfassung wichtiger Kenngrößen von AEC, PEMEC und SOEC inklusive Trends für die nächsten 20 Jahre [23, 25]

	AEC	PEMEC	SOEC
<b>Vorteile</b>	Hohe Drücke möglich	Hohe Reinheit Produkte	Niedriger Elektrizitätsbedarf
	Gut etablierte Technologie	Hohe Stromdichten	Keine Edelmetallkatalysatoren
	Relativ geringe Kosten (Keine Edelmetallkatalysatoren)	Kompaktes, einfaches Zelldesign	Potenzial für hohe Stromdichten
	Hohe Leistungsaufnahmen im MW-Bereich	Hohe Drücke möglich	Effizienzen >100% möglich
	Gute Langzeitstabilität	Schnelle Reaktionsdynamik	
<b>Nachteile</b>	niedrige Stromdichten (niedriges Potenzial zur Erhöhung)	Hohe investmmentkosten (Membran, Edelmetallkatalysatoren)	Aufwendiges Zell- und Systemdesign (Wärmequelle, Aufreinigung Produkte)
	Konz. Laugen (Korrosion, Materialermüdung)	Saure Umgebung (Korrosion, Degradation der Membran)	Betrieb unter erhöhten Druck schwierig
	Crossover (schlechtere Reinheit Produkte)	Haltbarkeit (Membran, Anode)	Bisher nur Zellen im Labormaßstab
	Niedrige Reaktionsdynamik	niedrige Leistungsaufnahmen im kW-Bereich	niedrige Leistungsaufnahmen im kW-Bereich
		Geringe industrielle Etablierung	Haltbarkeit (anfällige Keramiken)
			vage Aussage über Investmentkosten

Tabelle 5: Zusammenfassung Vor- und Nachteile AEC, PEMEC und SOFC [23, 25]

### 1.3.2 Sabatier-Prozess:

Im Zuge der Energiewende, und den damit verbundenen Power2Gas-Systemen, erlebt die Sabatier-Reaktion ein Comeback. Entdeckt wurde die Reaktion Anfang des 20. Jahrhunderts durch den französischen Chemiker Paul Sabatier. Der Nobelpreis-gekrönte, nach ihm benannte Prozess, auch Methanisierung genannt, beschreibt die Reaktion von Kohlendioxid und Wasserstoff an Nickelkatalysatoren zu Methan und Wasser. Die in der Gesamtbilanz exotherme Reaktion verläuft über zwei Reduktionsschritte [26, 27],



bevorzugt bei tiefen Temperaturen. Jedoch erzeugen zu tiefe Temperaturen kinetische Reaktionshemmungen und zu hohe Temperaturen verschieben das GG. Aus Forschungsstudien wurde hier ein optimierter Prozesstemperaturbereich zwischen 300 - 500°C gefunden, damit Geschwindigkeit und Produktverteilung optimal sind. Des Weiteren verläuft die Reaktion bei erhöhtem Druck effizienter, da so der Volumendifferenz entgegengewirkt werden kann. Auch hier lässt sich eine signifikante Optimierung der Produktverteilung bis 30bar feststellen, darüber hinaus nur noch marginal. Um dem negativen Einfluss durch Diffusionshemmungen entgegenzuwirken sollte unter Eduktüberschuss gearbeitet werden, da eine Abscheidung der Produktgase über Gasabscheider mühsam ist und man somit gleichzeitig die Reaktionskinetik verbessert. Wie



oben bereits erwähnt, lässt sich, durch entsprechenden Einsatz eines Katalysators, die Reaktion auch bei Standardbedingungen durchführen, hier kann die Effizienz der Reaktion über die Reaktionsdauer durch Katalysatorvergiftung abnehmen [27].

Anwendung findet der Sabatier-Prozess in diversen Bereichen, von Luft- und Raumfahrt, über Energietechnik oder Analytik, bis hin zu industriellen Aufreinigungsverfahren [28, 29].

Der wohl bedeutendste Einsatz der Sabatier Reaktion ist derzeit aber die Nutzung der Methanisierung in der Energiespeichertechnik, bei Wind2Gas-Anlagen. Hier lässt man Kohlendioxid bzw. Kohlenmonoxid zusammen mit regenerativ erzeugtem Wasserstoff zu Methan reagieren. Damit wird die Speicher- und Lagerproblematik des Wasserstoffs durch die Umwandlung in Methan umgangen. Hierzu im folgenden Kapitel 1.4.3 aber mehr [29].

### 1.3.3 Wind2Gas - Power2Gas

Wind2Gas-, Power2Gas-, oder Energy2Gas-Systeme beruhen auf einem zweistufigen Prozess in dem man eine Verknüpfung des Stromnetzes mit dem Gasnetz realisiert (Abbildung 14). In der ersten Stufe wird über eine Elektrolyse Wasserstoff erzeugt. Dahinter ist die zweite Stufe geschaltet, welche den Wasserstoff über den Sabatier-Prozess mit Kohlendioxid zu Methan umwandelt.

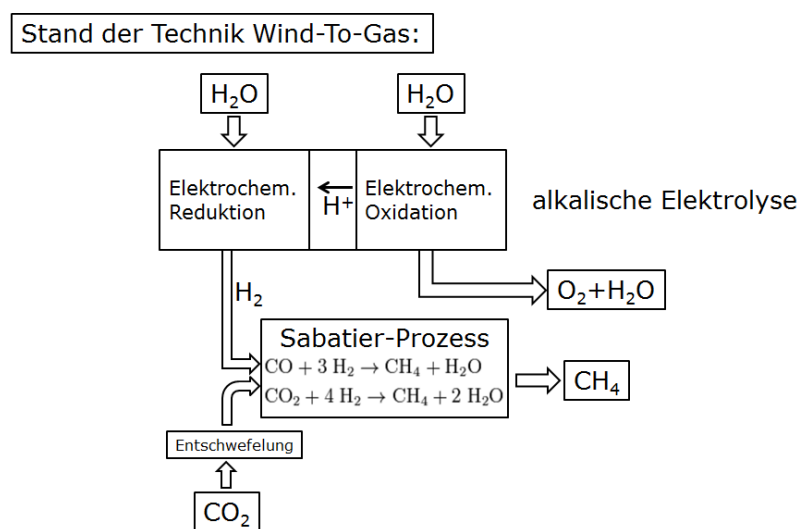


Abbildung 14: Fließschema Wind2Gas

Hierzu die folgende Abbildung, welche eine zukünftige Versorgung mit Strom durch erneuerbare Quellen, inklusive der Stoffströme und Verknüpfungspunkte der einzelnen Netze und Systeme, übersichtlich darstellt (Abbildung 15) [30].

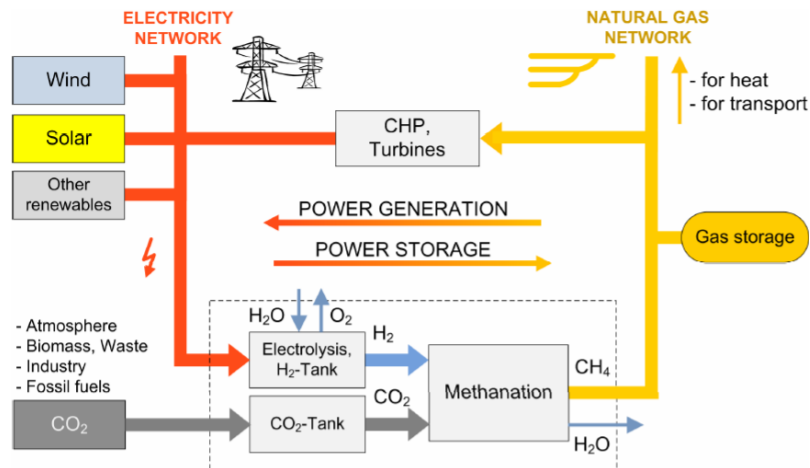


Abbildung 15: Schema Wind2Gas-Systeme inklusive Stoffströme und deren Einbettung in Strom- und Gasnetz [30]

Auf der linken Seite ist das Stromnetz, auf der rechten Seite das Gasnetz dargestellt. In der Mitte die jeweilige Verknüpfung der Netze über Methanisierung und Gaskraftwerk. Die Grundlast wird durch entsprechende Gaskraftwerke abgedeckt. Zusätzlich kann Elektrizität aus regenerativen Quellen wie Wind, Biomasse, Solar- oder Wasserkraft eingespeist werden. Überschussstrom geht in die Elektrolyse und wird zusammen mit Kohlendioxid im zweiten Schritt über den Sabatier-Prozess in Methan überführt, wodurch sich der Kreislauf wieder schließt.  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  aus der Verbrennung von Methan in den Gaskraftwerken kann wiederum bei Elektrolyse und der Methanisierung genutzt werden. Da Gaskraftwerke bereits an das bestehende Gasnetz angeschlossen sind, lässt sich das Regenerat-Methan leicht wieder vor Ort einspeisen. Die benötigte Energie der Wind2Gas-Prozesse stammt aus regenerativer Basis, ist somit unabhängig (weniger politische und wirtschaftliche Abhängigkeit von internationalen Rohstofflieferanten) und frei verfügbar. Nachfolgend eine reduzierte Darstellung des Prozesses in einem Kreisdiagramm der Reaktanden (Abbildung 16) [30].

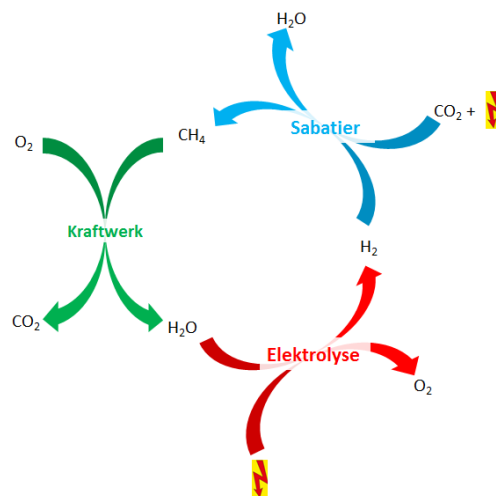
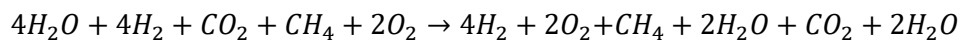
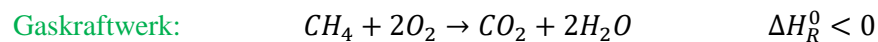
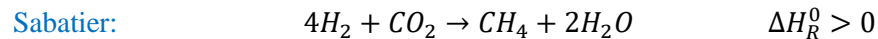
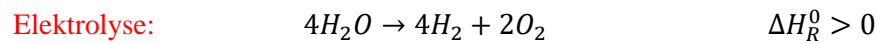


Abbildung 16: Stoffkreislauf bei Stromversorgung mit grüner Energie.

Durch die Umsetzung des entstehenden Wasserstoffs in Methan umgeht man die Speicherproblematik von Wasserstoff und gelangt zu Methan, welches bereits ein bestehendes Speichernetz und zudem auch eine höhere Speicherdichte besitzt [30].

Betrachtet man die ablaufenden Reaktionen, so stellt man fest, dass der Kreisprozess, beginnend beim Wasser, nur Energie benötigt:



*Energie → Wärme*

Unterm Strich ist es eine Speicherung von Energie, die in Wärme umgewandelt wird. Bei 100% Umsetzung der Edukte und vollständiger Verarbeitung der Produkte wäre es theoretisch möglich, nur mit Hilfe von regenerativer Energie, den Speicherkreislauf zu betreiben. Zur Beurteilung der Prozesswirkungsgrade lässt sich ein Sankey-Diagramm erstellen, welches die Wirkungsgrade der einzelnen Prozesse additiv betrachtet (Abbildung 17).

Der Wirkungsgrad der Windturbine ist hier nicht berücksichtigt, da diese Energie in unendlichem Maß, kostenlos zur Verfügung steht und man von 100% der bereit gestellten Energie des Windrades ausgeht. Wie in Kapitel 1.4.1 bereits gezeigt, hängen Wirkungsgrade der Elektrolyseure von mehreren Faktoren ab und liegen in der Regel im Bereich zwischen 65 bis über 90% [23].

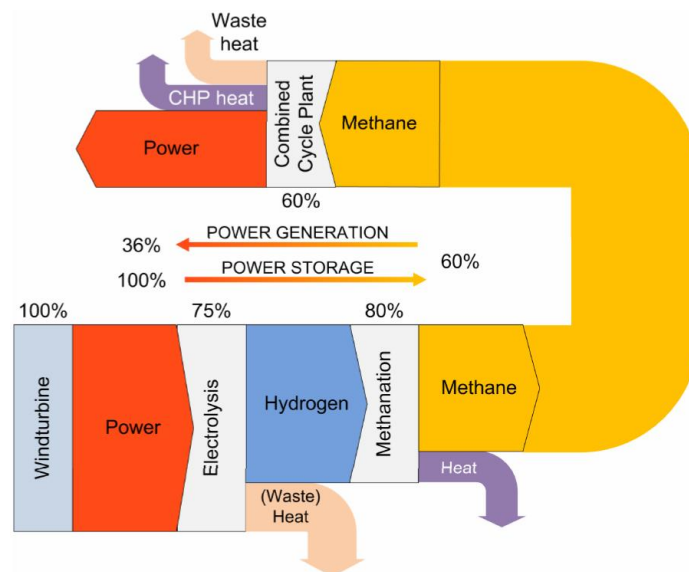


Abbildung 17: Sankey-Diagramm des Kreisprozesses Elektrolyse-Sabatier-Gaskraftwerk [30]

In dieser Analyse wurde ein mittlerer Wirkungsgrad von 75% angenommen. Die Wirkungsgrade für die Methanisierung liegen im Bereich von 75 bis 85% und wurden zu 80% angenommen. CHP-Kraftwerke (Combined cycle plants) liegen bei einem Wirkungsgrad von 60%. Somit ergibt sich eine Gesamteffizienz von 36%. Durch Optimierungen der einzelnen Teilschritte (Elektrolyse 90%, Methanisierung 85%), kann man Gesamtwirkungsgrade von über 45% erreichen. Nutzt man zudem noch die Abwärme bei der Elektrolyse und verbessert die Effizienzen der Peripherie der Systeme, sind Gesamtwirkungsgrade bis zu 60% möglich [30, 31].

Bei diesen Konzepten muss aber auch immer ein Blick auf die Bereitstellung des Kohlendioxids geworfen werden. Hierzu sind prinzipiell mehrere Szenarien möglich (siehe Anhang). Einmal wäre hier die Versorgung bzw. Bereitstellung durch Verbrennung fossiler Rohstoffe, zum anderen die örtlich gebundene Nutzung der P2G-Anlagen an Standorten, die CO<sub>2</sub> als Neben- bzw. Abfallprodukt erzeugen denkbar. Hier verspricht die Ausnutzung von Standorten wie Mülldeponien, Müllverbrennungsanlagen oder CO<sub>2</sub>-intensiven Industrien als Kohlendioxidquelle eine der besten Alternativen. Auf Mülldeponien wird sowohl durch die natürliche Zersetzung des Mülls mit Hilfe von Bakterien und Mikroben, als auch durch die Verbrennung des selbigen, eine enorme Menge an CO<sub>2</sub> produziert. Darüber hinaus produzieren verschiedene Industriezweige es als ungenutztes Abfallprodukt in hohen Reinheiten und Konzentrationen, so z.B. die Zementindustrie (CO<sub>2</sub> wird frei durch die Zersetzung von Carbonaten) oder auch Stahlindustrie (Hochofenprozess, durch die Koks-Verbrennung) [30].

Ein weiteres Szenario ist die Kombination mit Biogas-Anlagen. In Biogas-Anlagen besteht das Gärgas in der Regel aus ca. 50% Methan und 50% Kohlendioxid. Hier existiert also eine günstige und leicht nutzbare CO<sub>2</sub>-Quelle die genutzt werden kann um die Methanausbeuten zu erhöhen [30].

Die CO<sub>2</sub>-Versorgung durch Extraktion aus der Luft ist meist ein energetisch aufwendiger und teurer Prozess. Bestehende, industriell genutzte Systeme können in vier grundlegende Mechanismen unterteilt werden: Adsorption poröser Materialien (z.B. Zeolithe), Absorption in geeigneten Lösungen (z.B. Natronlauge), Auskondensieren (z.B. kryogene Destillation) und Trennprozesse über Membranen [30].

## 1.4 Elektrochemische CO<sub>2</sub>-Reduktion

Wie wir bereits in den Kapiteln zuvor gesehen haben, basieren sogenannte Wind2Gas-Systeme auf einem zweistufigen Prozess (Abbildung 15), über welche aus Wasser und Kohlendioxid Sauerstoff und C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Verbindungen (z.B.: CH<sub>4</sub>) generieren. In Anlehnung an die natürliche Photosynthese soll nun in den nächsten Unterkapiteln ein einstufiger Prozess beschrieben werden, der über eine Elektrolyse Kohlendioxid zu besagten C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Spezien reduziert.

### 1.4.1 Konzept und Überblick

Mit Aufkommen der Ölkrisen, in den Jahren 1973 und 1979/1980 erhielt die elektrochemische Reduktion von Kohlendioxid ersten An Schub. Hervorzuheben sind hier die Arbeiten des Japaners Yoshio Hori, welcher ab Anfang der 80er Jahre bis heute in diesem Themengebiet forscht und neue Erkenntnisse gewinnt [32]. Des Weiteren wurde viel Pionierarbeit durch die Forschungen von Amatore [33], Azuma [34], Cook [35], Dewulf [36] oder Hara [37] geleistet. In den anfänglichen Arbeiten wurde die CO<sub>2</sub>-Elektrolyse in wässrigen Systemen, meist KHCO<sub>3</sub>-Lösungen, untersucht und es wurden sowohl Elektrodenmaterialien, als auch prozessbezogene Parameter wie pH-Wert, Temperatur, Druck, Sättigung mit CO<sub>2</sub> oder auch Elektrolysepotenziale untersucht [32].

Mit Abklingen der Ölpreise zu den 90er Jahren hin, verloren auch Industrie und Politik wieder das Interesse an diesem Thema und es wurde nur noch vereinzelt daran weitergearbeitet.

Seit Beginn des 21. Jahrhunderts steigt das Interesse wieder stetig, da die Verknappung der fossilen Brennstoffe den Ölpreis nach oben treibt und mit Umstellen der Energieversorgung auf regenerative Quellen hier ein Handeln erforderlich macht. Hier konzentriert sich aktuell der Forschungs- und Optimierungsbedarf in der Regel auf drei Bereiche. Zum einen Katalysatoren und Mechanismus [38, 39, 40], zum zweiten das Elektrodendesign [41, 42, 43] und zuletzt Aufbau und Funktionsweise der Elektrolysezellen [41, 44]. An dieser Stelle lassen sich folgende Reviews empfehlen, die eine gute Übersicht über das Thema der Kohlendioxidelektrolyse geben [39, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52]. Einen detaillierten Blick auf ausgewählte Artikel folgt in Kapitel 1.4.3.

### 1.4.2 Mechanismus

Bei der elektrochemischen Reduktion von Kohlendioxid wird kathodenseitig  $\text{CO}_2$  zu höherwertigen Kohlenstoffspezies reduziert. Hierbei kann es zu verschiedenen Produkten kommen und in der Regel erhält man eine Produktverteilung, die von verschiedenen Parametern (z.B. Potenzial, pH, Elektrodenmaterial, Temperatur, etc.) abhängt. Es konnten bereits viele verschiedene Produkte isoliert und identifiziert werden, jedoch sind die Ausbeuten der Produkte sehr unterschiedlich und in den meisten Fällen weit entfernt von einer Kommerzialisierung. In einer Studie aus 2016 wurden die einzelnen Produkte der  $\text{CO}_2$ -Elektrolyse technoökonomisch betrachtet und ermittelt, welche hiervon in absehbarer Zeit wirtschaftlich nutzbar sein könnten. Die Synthese von Kohlenmonoxid und Ameisensäure über die Elektrolyse von Kohlendioxid zeigten hier die größten Chancen einer Kommerzialisierung. Bedingt durch die Größe des Marktes ist die industrielle Generierung von Methanol, Methan, Ethanol oder auch Ethylene nach dieser Betrachtung weit entfernt von einer großtechnischen Nutzung. Weitere Einflussfaktoren dieser Betrachtung waren die zu geringe Beständigkeit der Katalysatormaterialien, die hohen Kosten eines Stack-Systems und die notwendige Optimierung der Katalysatoren der  $\text{O}_2$ -Seite der Elektrolyse-Zelle [50, 53].

Natürlich kommt hier die Frage nach dem Mechanismus auf, um zu verstehen, wie es zu der Bildung der einzelnen Produkte kommt. Hierzu wurden bereits viele Forschungsarbeiten durchgeführt, welche generell folgenden Mechanismus forcieren (Abbildung 18).

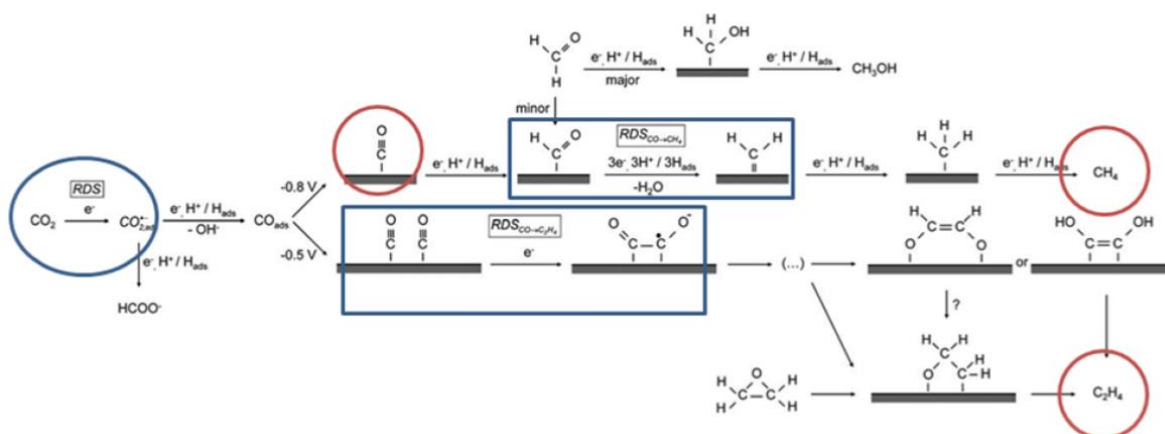


Abbildung 18: Mechanismus der  $\text{CO}_2$ -Reduktion inklusive der RDS-Schritte und ausgewählter Potenziale [54]

Ausgehend von CO<sub>2</sub> ist die Reduktion ein sukzessiver, oberflächenadsorbierter Übertrag von Elektronen und Protonen. Der erste Reduktionsschritt erzeugt durch Übertrag von einem Elektron ein CO<sub>2</sub>-Radikalanion. Dieser Schritt ist auch zugleich der geschwindigkeitsbestimmende der Reduktion (-2,21V vs. SCE; -1,9V vs. NHE). Durch die anschließende

Sättigung mit einem Proton und einem weiteren Elektron sind zwei verschiedene Produkte möglich. Die Bildung von Ameisensäureanhydrid (Formiat) oder die Bildung von Kohlenmonoxid. Durch die weitere Reduktion bzw. Protonierung kommt man über mehrere Stufen zu Methan, Ethylen oder höherwertigen Kohlenwasserstoffen (Abbildung 19).

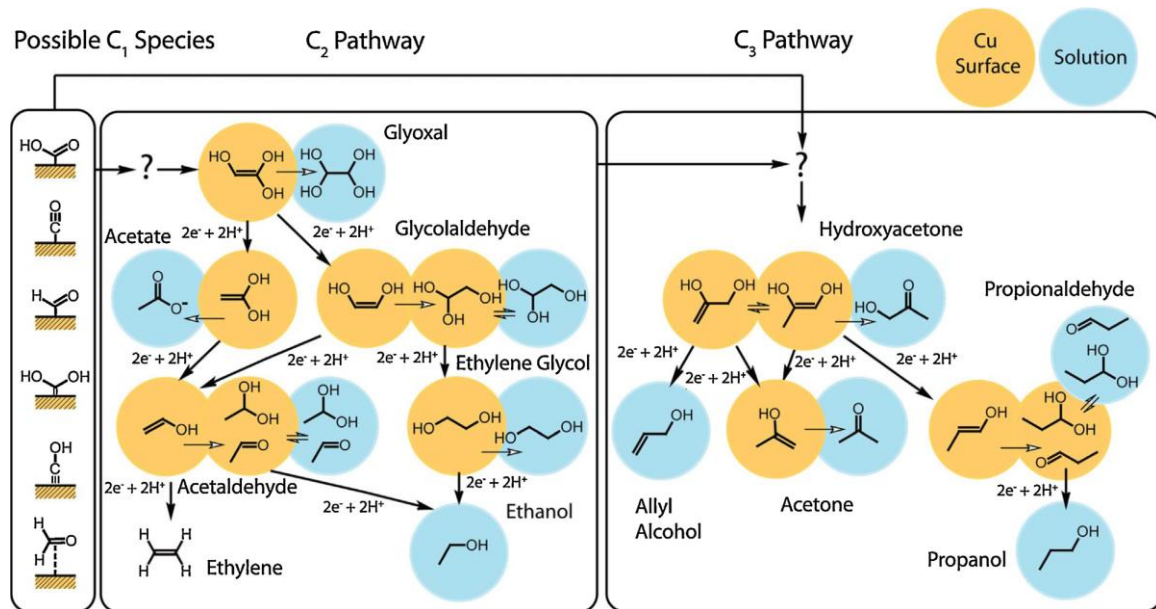


Abbildung 19: Schema an möglichen Produkten inkl. zugehörigen Reaktionswegs

Hierbei muss immer die Reduktion von Protonen zu Wasserstoff beachtet werden (HER). Da die Versorgung mit Protonen essentiell für die Reduktion des Kohlendioxids ist, können diese kathodenseitig leicht zu  $H_2$  umgesetzt werden. Daher ist es auch nicht verwunderlich, dass diese in Konkurrenz zur  $CO_2$ -Reduktion stattfindet. Betrachtet man sich die einzelnen Standardpotenziale der am häufigsten gebildeten Produkte (Abbildung 20),

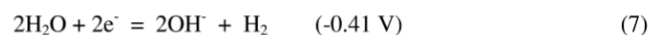
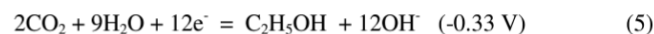
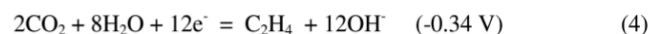
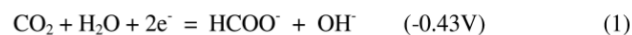


Abbildung 20: Standardpotenziale ausgewählter Reduktionreaktionen von  $CO_2$  bei pH 7 und  $25^\circ C$  gegen NHE [46]

stellt man fest, dass diese sehr eng beieinander liegen [46, 48]. Hier müssen aber noch

auftretende Überspannungen beachtet werden. Diese können durch verschiedene Gründe verursacht werden (siehe Kapitel 1.6). Die Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CH}_4$  liegt daher nicht bei -0,25V, sondern durch Überspannungen von >1V bei -1,35V [46].

Technisch wäre eine Steuerung der Produkte über die angelegten Elektrolysepotenziale möglich, jedoch liegt, wie oben bereits erwähnt, das Potenzial des RDS ( $e^-$ -Übertrag auf  $\text{CO}_2$  zum Radikalanion) bei einem Wert von -1,90V. Da auch hier zusätzlich Überspannungen beachtet werden müssen, sind für den Reduktionsprozess von Kohlendioxid Potenziale notwendig, die negativer als -1,9V sind. In der Regel werden hier Potenziale angelegt, die zwischen -2,0 und -2,5V liegen, je nach verwendetem Elektrodenmaterial und dessen Überspannung muss man die Produktverteilung auf anderem Wege beeinflussen [46, 48].

### 1.4.3 Elektrodenmaterial

Großen Einfluss auf die Produktverteilung hat die Wahl des Elektrodenmaterials. Hier lassen sich Metalle in vier Gruppen einteilen, welche innerhalb der Gruppe ähnliches Reaktionsverhalten bzw. ähnliche Produktverteilungen zeigen (Abbildung 21). Gruppe 1 sind Metalle mit hohem HER-Überpotential, geringer Adsorptionsstärke des  $\text{CO}_2$ -Radikalanions und geringer katalytischer Reduktionsstärke für CO. Hier lassen sich Blei, Quecksilber, Indium, Zinn, Cadmium, Thallium oder Wismut nennen. Durch das hohe Überpotential für die Wasserstoffentwicklung und die geringe Reduktionsstärke von CO bildet sich hier überwiegend Ameisensäureanhydrid bzw. Ameisensäure. Neuste Studien gehen von einer zeitnahen Kommerzialisierung dieser Syntheseroute auf Basis von Zinn-Elektroden aus [38, 39, 53].

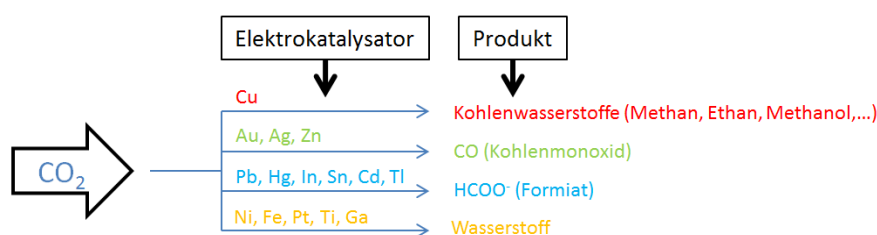


Abbildung 21: Einteilung der Elektrodenmetalle in Gruppen mit ähnlicher Produktverteilung bei der kathodischen  $\text{CO}_2$ -Reduktion

In Gruppe 2 befinden sich Metalle mit mittlerem HER-Überpotential, schwacher CO-Adsorptionsstärke und geringer Reduktionsstärke für CO. Hier lassen sich Metalle wie Gold, Silber, Palladium, Gallium oder Zink nennen. Durch die geringe Reduktionsstärke für CO bleibt die Reaktion größtenteils beim CO stehen, welches hier das Hauptprodukt ist. Gruppe 3



bezeichnet Metalle mit geringem HER-Überpotential und hoher CO-Adsorptionsstärke. Metallische Vertreter sind hier zum Beispiel Nickel, Eisen, Platin oder Titan. Durch das geringe Überpotential für die Wasserstoffentwicklung bildet sich hier bevorzugt  $H_2$ . Neben Wasserstoff als Hauptprodukt produzieren diese Metalle in der Regel auch Kohlenmonoxid, allerdings nur in geringerem Maße. Dadurch neigen diese auch sehr schnell zur Vergiftung durch Kohlenmonoxid, da die Adsorption von CO relativ hoch ist. In Gruppe 4 sind Metalle mit mittlerem HER-Überpotential, mittlerer CO-Adsorptionsstärke und hoher Reduktionsstärke für  $CO_2$  und CO, die bevorzugt  $C_1$ - $C_3$ -Produkte wie Methan und Ethylen bilden, aber auch Alkohole wie Methanol oder höherwertige Kohlenwasserstoffe [39, 50]. Hier lässt sich jedoch nur Kupfer nennen und bisher konnte nur durch Kupfer eine verwertbare Menge an Kohlenwasserstoffen synthetisiert werden. Das Zusammenspiel aus Bindungsenergie und katalytischer Aktivität scheint hier im Vergleich zu den anderen Reinmetallen ein Optimum zu sein [39].

Azuma [34] richtete seine Arbeit verstärkt auf die Wahl des Elektrodenmaterials aus und testete weit über 30 verschiedene Metallelektroden in Hinblick auf die Produktverteilung und -ausbeute bei der  $CO_2$ -Elektrolyse in wässrigen  $KHCO_3$ -Lösungen. Die höchste Faraday-Effizienz für Methan mit 24,7% und Ethylene mit 6,5% wurde an Kupferelektroden erhalten. Als weitere Produkte wurden 49,3% Wasserstoff, 16,5% Kohlenmonoxid, 3% Ameisensäure und 0,015% Ethan gefunden. Die größten CO-Gehalte (40,7%) konnten mit Ag-Elektroden, die höchsten Ethan-Konzentrationen (0,69%) mit Sn-Elektroden erreicht werden. Ameisensäure wurde hier am effizientesten an Hg-Elektroden mit 90,2% Ausbeute synthetisiert werden.

Kopljar [41] beschäftigte sich mit dem Aufbau einer kontinuierlich betriebenen Elektrolysezelle, die auf wässrigen  $KHCO_3$ - und KOH-Lösungen bestand. Kohlendioxid wurde gasförmig in die Zelle geleitet und als Elektrodenmaterial verwendete er Zinnelektroden, wodurch sein Hauptprodukt Ameisensäure war. Er erzielte bei Stromdichten von  $21-196 \frac{mA}{cm^2}$  Ausbeuten von bis zu 84% Ameisensäure (FE). Kohlenmonoxid und Wasserstoff waren die erzeugten Nebenprodukte. Durch den Wechsel des Elektrolyten auf KOH konnte er die Energieeffizienz von rund 10% auf bis zu 41% erhöhen, bei kontinuierlichen Produktionsraten, die aber durch Katalysatorvergiftung an Leistung verlieren.

Da bis heute lediglich an Kupfer als Metallelektrode C1-C3-Spezien hergestellt wurde, gehen viele Studien auch in Richtung einer Optimierung der Elektrodenoberfläche. Hier zeigte sich, dass Anordnung der Elektrode, Rauheit, Morphologie oder auch die Größe der Katalysatorpartikel einen entscheidenden Einfluss auf die Produktselektivitäten haben können. Es wurden darüber hinaus auf Basis von Kupfer auch bereits neue Katalysatortypen wie Nano-Tubes, Nano-Wires, Hybridmaterialien oder nanoporöse Filme untersucht. Aber auch hier ergab sich die gleiche Problematik wie bei den Cu-Vollelektroden (Vergiftung des Katalysators, geringe Selektivitäten der Produkte und geringe Ausbeuten) [39].

Bereits Hori [32] erforschte den Einfluss verschiedener Kristallebenen von Kupfer auf die Produktausbeuten. Hierzu synthetisierte er verschiedene Einkristallelektroden und testete diese in wässrigen  $\text{KHCO}_3$ -Lösungen. Hierdurch konnte er FE für Methan von bis zu 64% erreichen. Je nach Ausrichtung der Ebenen konnte das Produktspektrum variiert werden, wodurch auch FE(Ethylene) von 50,9% oder andere  $\text{C}_2$ -Spezien wie Ethanal, Ethanol, Essigsäure, oder z.b. Propanol FE( $\text{C}_2$ -Spezien) mit bis zu 52,5% erreicht wurden. Batchbetrieb und die Verwendung eines wässrigen Mediums mit geringer Löslichkeit des  $\text{CO}_2$ 's blieben weiterhin ein Problem.

Da die Synthese höherwertiger Kohlenwasserstoffe weiterhin schwierig blieb, beschäftigten sich viele Forschungsarbeiten mit der Optimierung der Ausbeuten an CO, oder Ameisensäure bzw. Synthesegas.

Die Arbeitsgruppe um Yamamoto [55] konnte bei ihren Test mit der  $\text{CO}_2$ -Elektrolysezelle an Ni-Katalysatoren Ausbeuten an CO bis zu 50% erzeugen bei Stromdichten von  $10 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ , was einer Gesamt-EE von 44,6% entspricht.

Die Arbeitsgruppe um Newman [56] arbeitet verstärkt an der Elektroreduktion von  $\text{CO}_2$  zu Synthesegas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) bei Raumtemperatur unter Verwendung von GDE's, einer wässrigen  $\text{KHCO}_3$  Zwischenschicht und Elektrodenkatalysatorschichten basierend auf Au und Ag. Als Anodenkatalysatoren wurden Pt-Ir-basierte Schichten genutzt. Die getesteten Katalysatoren arbeiteten bei Stromdichten von  $20 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$  und Gesamt-EE von 47%. Bei höheren Stromdichten von bis zu  $100 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$  reduzieren sich die Gesamt-EE auf 32% durch entsprechende Wärmeverluste. Auch hier wurde eine Beeinträchtigung der Katalysatorleistung durch Vergiftungen beobachtet [56].

Furuya [57] konnte mittels einer mit Ru-Pd-Katalysatoren imprägnierten Gasdiffusionselektrode Stromausbeute von 90% bei Stromdichten von  $80 \frac{mA}{cm^2}$  für die Bildung von Ameisensäure realisieren.

Die Forschungsanstrengungen zur CO<sub>2</sub>-Reduktion zu C<sub>2</sub>-KW's an Zellen basierend auf Membranelektrodeneinheiten (hauptsächlich Methan und Ethylen) wurde vereinzelt durch Hara [37], DeWulf [36], Hori [32] oder Komatsu [58] vorangetrieben.

Hara [37] beobachtete hohe Stromdichte von bis zu  $900 \frac{mA}{cm^2}$  bei FE von 46% während der Reduktion von CO<sub>2</sub>. Seine Zellen arbeiteten in der Regel bei höheren Drücken (50atm) und basierten auf Pt-Elektrokatalysatoren. Hauptprodukt war hier Methan, jedoch nur in geringeren Mengen.

DeWulf [37] nutzte MEA's mit Kupfer als Katalysatorschicht und einer Nafion-115-Membran. Seine Hauptprodukte waren CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, jedoch reduzierten sich die gemessenen Stromdichten der Elektrolyse nach kurzer Zeit unter  $1 \frac{mA}{cm^2}$ , was auf ein Problem der Haltbarkeit und Vergiftung des Katalysators hinwies.

Komatsu [58] testete ebenfalls seine CO<sub>2</sub>-PEM-Elektrolysezelle an Kupferelektroden. Er verwendete sowohl Kationen- (Nafion) als auch Anionenaustauschermembranen (Selemion) und konnte Gesamtwirkungsgrade für die CO<sub>2</sub>-Reduktion von 19% bzw. 27% erreichen. Die Verwendung von Nafion ergab Ethylen als Hauptprodukt, die AAM brachte als Hauptprodukt Ameisensäure und Kohlenmonoxid hervor.

In Bezug auf die Bildung von C<sub>2</sub>-Reduktionsprodukten aus der CO<sub>2</sub>-Elektrolyse wurden unter Verwendung von immobilisierten CuCl-Partikeln auf Kupfernetzelektroden die besten Ergebnisse erzielt. Hier konnten faradayische Wirkungsgrade von etwa 70% für die Bildung von Ethylen erhalten werden, jedoch lässt weiterhin die Langzeitstabilität der Katalysatoren ein Optimierungspotenzial erkennen [32].

Die Synthese von flüssigen langkettigen Kohlenwasserstoffen bleibt weiterhin Bestandteil der Grundlagenforschung. Es ist immer noch sehr herausfordernd, durch eine direkte Reduktion von CO<sub>2</sub> auf der Grundlage der aktuellen wissenschaftlichen und technologischen Fähigkeiten zu solchen Kraftstoffen zu gelangen. Sowohl Selektivität, als auch Effizienz sind hier sehr niedrig und sind weit entfernt von einer industriellen Anwendung. Aus Forschungsarbeiten

konnte das Produktspektrum der höherwertigen Kohlenwasserstoffe sogar bis auf geringe Mengen an Paraffinen, Olefinen bis zu C<sub>6</sub>-KW's bei der CO<sub>2</sub>-Elektroreduktion bei Standardbedingungen an handelsüblichen Cu-Elektroden erweitert werden. Jedoch handelt es sich hier eher um eine weitergehende Polymerisierung von Ethylene bei sehr geringen Ausbeuten [59].

Weitere Studien gingen auch in die Kombination einer Elektrolysezelle zur Reduktion von Kohlendioxid mit Photokatalysatoren. Hierbei ist die photoelektrolytische Zelle (PEC) kathodenseitig identisch mit der klassischen PEM-CO<sub>2</sub>-Elektrolyse. Anodenseitig wird die Zelle mit Photokatalysatoren zur Wasseroxidation ergänzt [60]. Dies Konzept wurde ursprünglich durch Forscher des Hitachi Green Centers entwickelt und vorgeschlagen [61].

Seit Aufkommen von CNT's (Carbonnanotubes) Anfang des 21. Jahrhunderts wurden geträgerte Kupferkatalysatoren entwickelt. Die Arbeitsgruppen um Yamamoto [55] oder Centi [60, 62] berichten von Fe- und Pt-Nanopartikeln die auf Kohlenstoff-Nanoröhren geträgert sind, wodurch eine Steigerung der elektrokatalytischen Selektivität zur CO-Reduktion erreicht wurde. So konnte auch als Hauptprodukt Isopropanol mit einer Bildungsrate von  $0,06 \frac{\mu\text{mol}}{\text{h} \cdot \text{cm}^2}$ , neben CO und H<sub>2</sub> realisiert werden. Andere langkettige Kohlenwasserstoffe wurden ebenfalls in Spuren Mengen nachgewiesen. Als einzigartiges Trägermaterial zeigten CNT-basierte Katalysatoren bisher hohe Aktivitäten und eine überlegene Haltbarkeit in einer Niedertemperatur-CO<sub>2</sub>-Elektrolysezelle [63, 64].

#### 1.4.4 Zelldesign

Der Großteil der bestehenden wässrig-basierten Forschungsanlagen wird in Analogie zu bereits etablierten Systemen der Elektrolyse (siehe Kapitel 1.3.1) konstruiert. Daher gibt es Zellen, die alkalische oder saure Elektrolyten beinhalten, als auch Systeme, die unter erhöhtem Druck betrieben werden. Elektrodenräume werden über Separatoren oder Membranen getrennt und die Zuführung des Kohlendioxids kann über direkte Umspülung der Elektrode oder vorgeschaltete Sättigung des Elektrolyten realisiert werden [32, 39, 44].

In Abbildung 22 sind schematisch einige Vertreter gezeigt. Meist basieren diese auf wässrigen Hydrogencarbonatlösungen und Kohlendioxid wird gasförmig zugeführt. Trennung der

Reaktionsräume wird durch einen Separator, z.B. eine Fritte, oder in der heutigen Zeit vermehrt über eine ionenleitende Membran, z.B. Nafion, realisiert [51, 52].

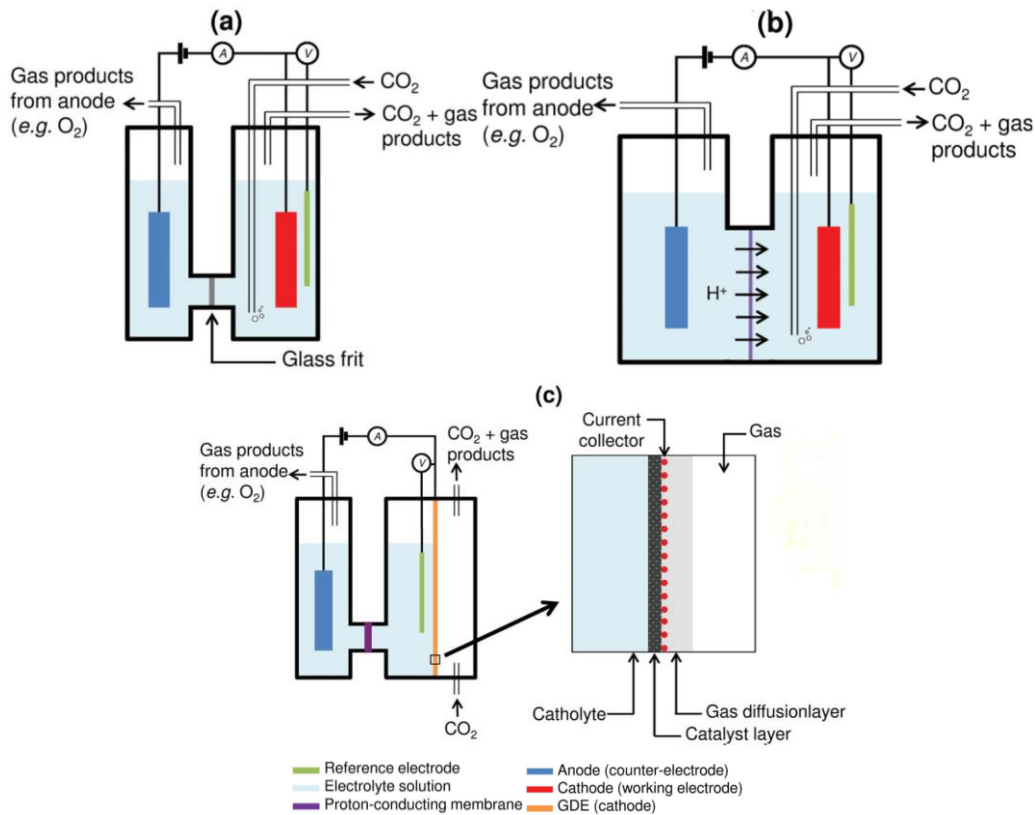


Abbildung 22: Zellsysteme im Labormaßstab für die elektrochemische Reduktion von  $\text{CO}_2$  [51]

Ein Problem der wässrig-basierten Systeme ist die schlechte Löslichkeit von Kohlendioxid im Elektrolyten. Um dies zu umgehen wurden, in Anlehnung an die Brennstoffzellentechnologie, auch Systeme entwickelt, die eine vollständig gasförmige Zuführung der Edukte erlauben. Darüber hinaus wurde auch der Betrieb mit nicht wässrigen Elektrolyten untersucht, als auch der Einsatz der homogenen Katalysatortechnik oder auch ein Hochtemperaturansatz mit sauerstoffleitenden Keramiken als Separator, ähnlich der Hochtemperaturelektrolyse. Alle Zelltypen im Detail vorzustellen würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Hierzu gibt es aber übersichtliche Reviews der existierenden Zelltypen, wie folgt [52].

Was den meisten Systemen aber fehlt, ist die Effizienz, die eine industrielle Nutzung wirtschaftlich und somit realisierbar macht. Die elektrochemische Reduktion von Kohlendioxid ist ein guter und wichtiger Schritt in Richtung einer autonomen Energieversorgung und muss weiter erforscht und gefördert werden.

## 1.5 Elektrochemische Grundlagen und Theorie

In der Energietechnologie bekommen Elektrospeicher oder Brennstoffzellen immer größere Bedeutung. Ob nun Superkondensatoren, Wind2Gas, Elektrolyse zur Wasserstoffgewinnung oder Batterien bzw. Akkumulatoren, die Elektrochemie und elektrochemische Prozesse liegen allen zu Grunde. Daher werfen wir in den nächsten Kapiteln einen Blick auf diese Prozesse und wichtige elektrochemische Verfahren. Auf die Elektrolyse wurde bereits in Kapitel 1.4.1 eingegangen, daher werden hier nur weiterführende Informationen aufgeführt.

### 1.5.1 Allg. Grundlagen

Den Transport von Ladungen unterteilt man in 2 Klassen, Leiter 1.Art ( $e^-$ -Leitung, z.B. Metalle) und Leiter 2.Art (Ionenleitung, z.B. Wasser). Tauchen nun zwei Elektroden in einen Elektrolyten hat man eine elektrolytische Zelle, bei der man weiter zwischen galvanischem Element und Elektrolysezelle unterscheidet. Läuft die Reaktion freiwillig ab, wird chemische Energie in elektrische umgewandelt und man spricht von einer galvanischen Zelle. Hier unterscheidet man nochmals zwischen drei Klassen, den primären (Batterien), den sekundären (Akkumulatoren) und den tertiären (Brennstoffzellen). Muss man hingegen zwischen diesen den Elektroden eine Spannung anlegen, also eine Reaktion erzwingen, so handelt es sich um eine Elektrolyse, in der elektrische Energie in chemische umgewandelt wird. Unabhängig vom Zelltypen, wird an der Kathode die Reduktion ( $e^-$ -aufnahme) durchgeführt und an der Anode die Oxidation ( $e^-$ -abgabe). Was in einem Mehrkomponentensystem reduziert bzw. oxidiert wird, hängt von mehreren Faktoren ab, wie z.B. Standardpotenzial, pH-Wert, Elektrolyt, Elektrodenmaterial, Elektrokatalysator, Widerständen oder Überspannungen [65].

### 1.5.2 Strom-Spannungs-Kurve

Grundlegend gibt das Standardpotenzial vor, welcher Stoff in einem System reduziert oder oxidiert wird. In der elektrochemischen Spannungsreihe sind die Redox-Potenziale gegen die NHE aufgetragen. Das Elektropositivere wird reduziert, das Elektronegativere oxidiert. Fließt kein Strom, ist die Potenzialdifferenz zwischen den beiden Halbzellen, also die EMK gleich der Klemmspannung  $E_{KI}$  und kann über die freie Reaktionsenthalpie berechnet werden.

$$\Delta G = -z * F * E_{Kl} \quad \text{bzw.} \quad E_{Kl} = EMK = -\frac{\Delta G}{z * F}$$

Kommt es zum Stromfluss, ändert sich dies aber durch Überspannungen oder andere Faktoren (siehe oben). In der galvanischen Zelle ist die Klemmspannung geringer und in der Elektrolyse-Zelle höher als die EMK. Somit hat man immer Leistungseinbußen und muss mehr Energie aufbringen oder gewinnt weniger Energie. Dies resultiert im Falle der Elektrolyse in einer erhöhten Klemmspannung [65].

Zur Verdeutlichung in der folgenden Graphik (Abbildung 23) Stromdichte-Spannungs-Kurven, in denen die Spannung gegen die Stromdichte aufgetragen ist. Mit Erhöhung der Spannung erhält man einen höheren Strom und somit auch eine höhere Stromdichte, dies ist in 1 gezeigt. Ohm'sche Widerstände geben hier die Steigung vor. Je höher die Widerstände sind, desto geringer ist die Steigung des linearen Bereichs. Beachtet man nun, dass man eine Mindestspannung ( $U_Z = \text{Zersetzungsspannung}$ ) benötigt, um die Reaktion in Gang zu setzen, so verschiebt sich die Gerade entsprechend, wie in 2 dargestellt.

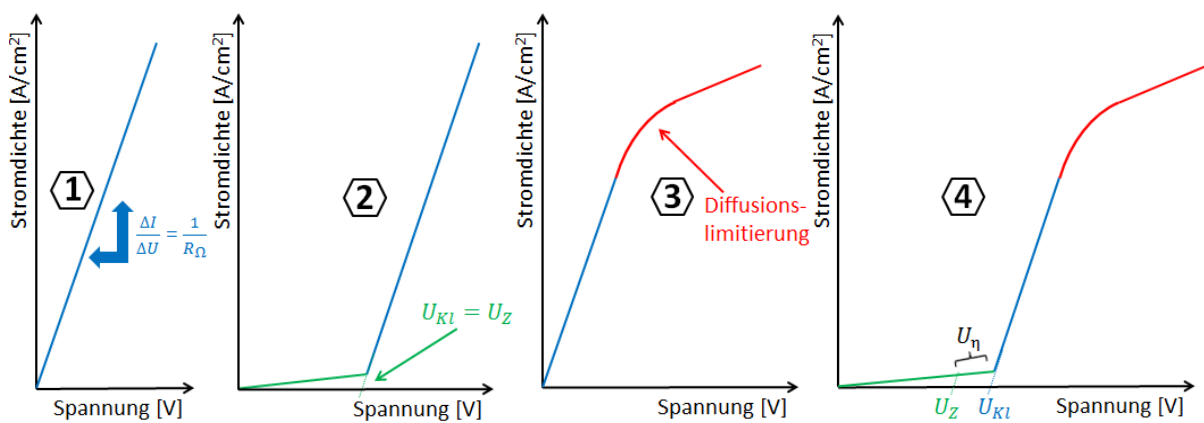


Abbildung 23: Stromdichte in Abhängigkeit der angelegten Spannung und verschiedener Widerstände

In 3 wird die Diffusionshemmung beachtet. Durch die erhöhte Spannung und den erhöhten Umsatz an den Elektroden kommt es zu einem Grenzbereich, in dem nicht mehr genügend Edukte nachgeliefert werden können. Dadurch flacht die Kurve ab und mit weiterer Spannungserhöhung steigt der Strom nur noch relativ gering. Zum Schluss muss man noch beachten, dass für jeden Elektrodenprozess Überspannungen vorliegen, wodurch sich die Klemmspannung nochmals um diesen Betrag ( $U_\eta$ ) erhöht, z.B. Durchtritts- oder Aktivierungsüberspannung. Alle Effekte zusammen ergeben 4, eine typische Strom-Spannungs-Kurve für eine Elektrolyse. Sie lässt sich, wie beschrieben, in drei Bereiche zusammenfassen: In Grün, der Beginn der Reaktion, gesteuert über Zersetzungs- und Überspannung. In Blau, der Ohm'sche Bereich, der eigentliche Arbeitsbereich der Zellen. In

Rot, der diffusionskontrollierte Bereich des Stromes. Im Falle einer galvanischen Zelle werden die Achsen getauscht und die Kurve besitzt die gleichen drei markanten Bereiche (siehe z.B. bei Brennstoffzellen). Bereich 1 ist detaillierter in 1.6.3 erklärt, Bereich 2 in 1.6.4 und Bereich 3 in 1.6.5. Hierzu eine schematische Zeichnung eines ablaufenden Elektrodenprozesses:

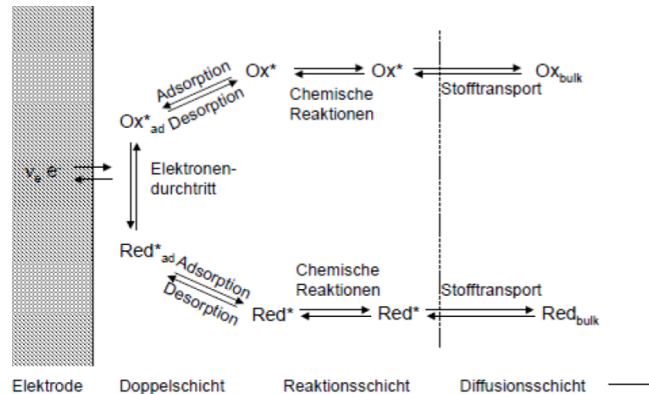


Abbildung 24: Teilschritte eines Elektrodenprozesses [66]

Um einen Stoff entsprechend an der Elektrode umzusetzen, muss dieser mehrere Teilschritte durchlaufen. Jeder dieser Schritte ist mit eigenen Aktivierungsenergien bzw. Überspannungen verbunden, aber dazu in den nächsten Kapiteln mehr.

### 1.5.3 Buttler-Volmer und Tafel-Plot

Wie im vorherigen Unterkapitel bereits erwähnt hängt der Anfangsbereich der Strom-Spannungs-Kurve von Durchtrittsüberspannungen ab. Diese lassen sich als kinetische Hemmung beschreiben, rühren aus dem Ladungsdurchtritt an der Phasengrenze Elektrolyt und Elektrode her (vgl. Abbildung 24) und können über die Buttler-Volmer-Gleichung beschrieben werden. Ferner zählen neben der reinen Elektronendurchtrittsreaktion, das Abstreifen der Solvathülle innerhalb der Helmholtz-Schicht und die Aktivierungsenergien der Oberflächendiffusion (siehe Kapitel 1.6.5) zu den hemmenden Faktoren. Zusammengefasst werden diese als Durchtrittswiderstand bezeichnet, der von Faktoren wie Morphologie der Elektrode, den Edukten selbst, der Elektrolytkonzentration und -zusammensetzung oder dem elektrischen Feld abhängt [65].

Die Stromdichte ist allgemein definiert als

$$j = k * zF * \Gamma,$$

wobei  $j$  die Stromdichte,  $k$  die Geschwindigkeitskonstante,  $z$  die Anzahl der übertragenen Ionen,  $F$  die Faraday-Konstante und  $\Gamma$  die Flächenkonzentration an reduzierter oder oxidiert



Spezies innerhalb der Helmholtz-Schicht ist. Da hier aber eine kinetische Hemmung vorliegt müssen die Geschwindigkeitskonstanten angepasst werden [65].

Legt man zwischen den Elektroden ein Potenzial an, so muss zusätzlich zur eigentlichen Reaktionsaktivierung noch einen Teil Energie in Form von elektrischer Arbeit darüber hinaus aufgebracht werden (Abbildung 25). Aus der Reaktionskinetik lassen sich über einen Arrhenius-Ansatz die Geschwindigkeitskonstanten bestimmen zu

$$k_a^0 = k'_a * \exp\left(\frac{-\Delta G_a^{0\#}}{RT}\right) \quad \text{und} \quad k_k^0 = k'_k * \exp\left(\frac{-\Delta G_k^{0\#}}{RT}\right)$$

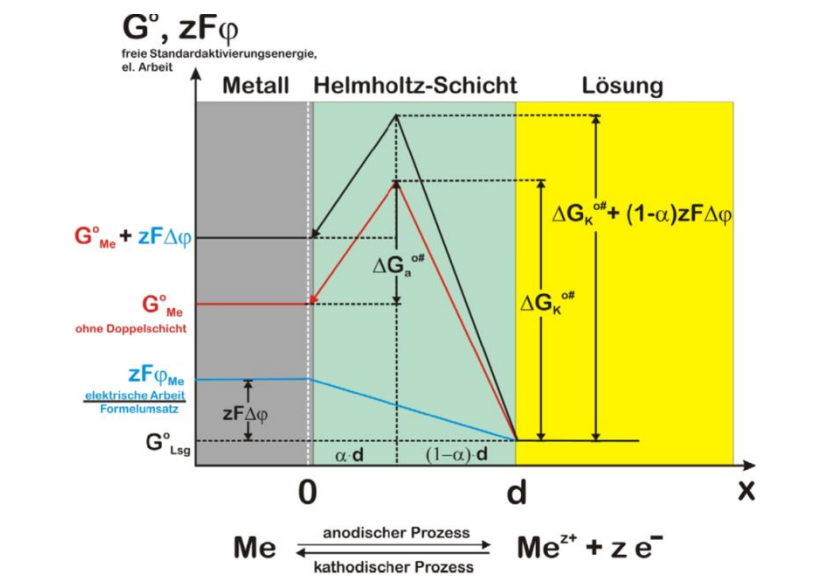
wobei  $\Delta G$  die freie Reaktionsenthalpie,  $k$  Geschwindigkeitskonstanten,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die Temperatur sind. Durch das Anlegen einer Spannung muss nun in obigem Ansatz die zusätzlich benötigte elektrische Arbeit ( $W_{el} = zF * \Delta\varphi$ , mit  $\Delta\varphi$  als Galvani-Spannung) berücksichtigt werden. Diese ist zusätzlich abhängig von der Lage in der Helmholtz-Schicht und wird durch den Durchtrittsfaktor  $\alpha$  ergänzt. Somit ergeben sich die Konstanten nach Einsetzen und Umformen zu

$$k_a^0 = k'_a * \exp\left(\frac{-\Delta G_a^{0\#} - \alpha * zF * \Delta\varphi}{RT}\right) = k_a^0 * \exp\left(\frac{\alpha * zF * \Delta\varphi}{RT}\right)$$

und

$$k_k^0 = k'_k * \exp\left(\frac{-\Delta G_k^{0\#} + (1-\alpha) * zF * \Delta\varphi}{RT}\right) = k_k^0 * \exp\left(\frac{-(1-\alpha) * zF * \Delta\varphi}{RT}\right).$$

Dies lässt sich auch gut anhand von Abbildung 25 erkennen. Beim oxidativen Prozess wird zusätzlich die elektrische Energie frei und beim reduktiven muss diese aufgebracht werden. Über dies sieht man die Abhängigkeit vom Durchtrittsfaktor und der Lage in der Helmholtzschicht [65].



Ersetzt man die geänderten Geschwindigkeitskonstanten in der allgemeinen Stromdichte-Gleichung gelangt man zu den anodischen und kathodischen Teilstromdichten der jeweiligen Reaktionen unter Stromfluss.

$$j_a = zFk_a^0 \Gamma_{red} * \exp\left(\frac{\alpha * zF * \Delta\varphi_{mitStrom}}{RT}\right) \quad j_k = -zFk_k^0 \Gamma_{ox} * \exp\left(\frac{-(1-\alpha) * zF * \Delta\varphi_{mitStrom}}{RT}\right)$$

Betrachtet man die Teilstromdichten im GG so sind diese identisch und gleich der Austauschstromdichte  $|j_a| = j_k = j_0$ . Die Teilstromdichten kann man unter Zuhilfenahme der Definition der Überspannung ( $\eta_D = \Delta\varphi_{mitStrom} - \Delta\varphi_{GG}$ ) und der Teilstromdichten im GG weiter umformen zu

$$j_a = zFk_a^0 \Gamma_{red} * \exp\left(\frac{\alpha * zF * (\Delta\varphi_{GG} + \eta_D)}{RT}\right) = zFk_a^0 \Gamma_{red} * \exp\left(\frac{\alpha * zF * \Delta\varphi_{GG}}{RT}\right) * \exp\left(\frac{\alpha * zF * \eta_D}{RT}\right) = j_0 * \exp\left(\frac{\alpha * zF * \eta_D}{RT}\right)$$

und

$$j_k = -zFk_k^0 \Gamma_{ox} * \exp\left(\frac{-(1-\alpha) * zF * (\Delta\varphi_{GG} + \eta_D)}{RT}\right) = -zFk_k^0 \Gamma_{ox} * \exp\left(\frac{-(1-\alpha) * zF * \Delta\varphi_{GG}}{RT}\right) * \exp\left(\frac{-(1-\alpha) * zF * \eta_D}{RT}\right) = -j_0 * \exp\left(\frac{-(1-\alpha) * zF * \eta_D}{RT}\right)$$

Um nun zur Butler-Vollmer-Gleichung zu gelangen muss man lediglich die Gesamtstromdichte aus den Teilstromdichten aufstellen und erhält somit

$$j = j_a - |j_k| = j_0 * \left\{ \exp\left[\frac{\alpha * zF}{RT} * \eta_D\right] - \exp\left[\frac{-(1-\alpha) * zF}{RT} * \eta_D\right] \right\}.$$

Graphisch lässt sich die Butler-Volmer-Gleichung durch Auftragung der Überspannungen gegen die Stromdichte darstellen.

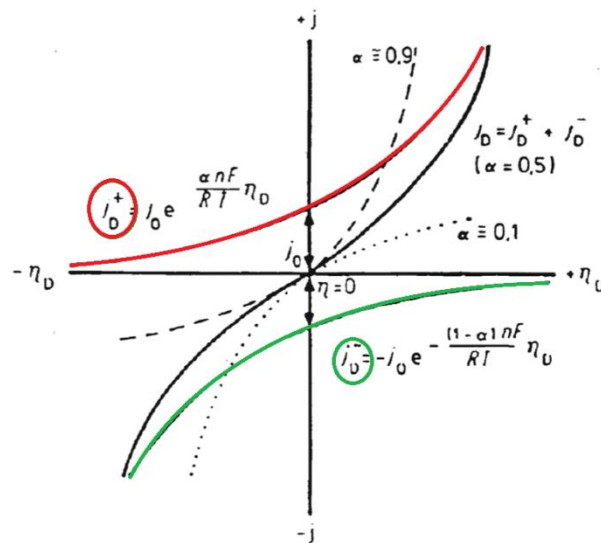


Abbildung 26: Butler-Volmer-Auftragung für verschiedene Durchtrittsfaktoren  $\alpha$  [65]

Schneller Elektronendurchtritt an der Elektrode bedeutet geringe Überspannung und somit größerer Durchtrittsfaktor. Graphisch bedeutet dies, dass die Steigung der Stromdichte bei dem entsprechenden Potenzial erhöht wird und die Kurve sich der y-Achse annähert. Bei sehr großen Durchtrittsüberspannungen ( $|\eta_D| \gg \frac{RT}{zF}$ ) lässt sich die jeweilige Gegenreaktion vernachlässigen und man gelangt zu den Tafel-Gleichungen

$$j_D = j_0 * \exp \left[ \frac{\alpha * zF}{RT} * \eta_D \right]$$

wobei man durch logarithmische Auftragung eine Gerade mit der Steigung  $\frac{\alpha * zF}{2,3RT}$  und dem y-Achsenabschnitt  $\log(j_0)$  erhält. Dadurch lassen sich aus Extrapolation die Austauschstromdichte und aus der Steigung der Durchtrittsfaktor bestimmen.

Zusammenfassend lassen sich mit diesen Gleichungen Aussagen treffen über allgemein durchtrittslimitierte Reaktionen oder den Anfangsbereich (Abbildung 23 Bereich 1) einer Strom-Spannungs-Kurve, da hier ohm'sche und diffusionsbedingte Widerstände relativ gering sind und wenig Einfluss haben.

#### 1.5.4 Ohm'scher Bereich

Nun werfen wir einen Blick auf den linearen Mittelteil der Strom-Spannungs-Kurve, den ohm'schen Bereich. Wie bereits erwähnt, ist hier der eigentliche Arbeitsbereich vieler Elektrochemischer Systeme. Auf diesen Bereich wirken alle auf den Stromfluss unabhängigen ohm'schen Widerstände, wie z.B. Widerstände vom Elektrolyt, Messgeräten selbst, Kabeln, Kontakten, Funktionsmaterialien der Zelle etc., da diese einen Teil der elektrischen Energie in Wärme umwandeln. Anhand der Strom-Spannungskurve äußert sich dies in Form einer Verringerung der Steigung des linearen Bereichs mit Erhöhung des Widerstandes (Abbildung 27).

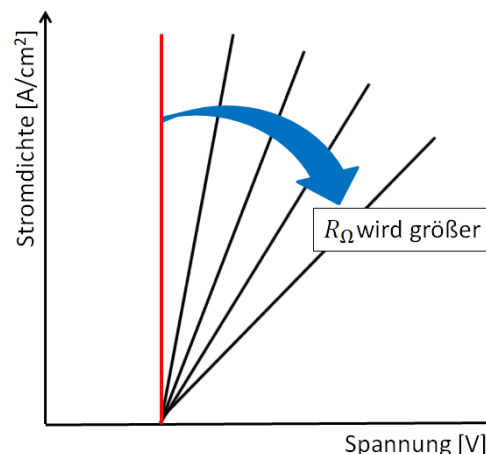


Abbildung 27: Änderung des Ohm'schen Bereichs der Strom-Spannungskurve mit steigendem Widerstand

Man bezeichnet dies auch als IR-Drop und kann über folgende Gleichungen berechnet werden.

$$\Delta E_{\text{Elektrolyse}} = \Delta E + I * R_{\Omega}$$

$$\Delta E_{\text{galvan. Zelle}} = \Delta E - I * R_{\Omega}$$

Im Falle einer Elektrolyse benötigt man eine höhere Spannung um den gewünschten Strom zu erreichen, im Falle eines galvanischen Elements erhält man eine niedrigere Spannung.

### 1.5.5 Nernst'sche Diffusionsschicht

In den beiden Unterkapiteln zuvor sind bereits Bereich 1 und 2 der Strom-Spannungs-Kurve erläutert (Abbildung 23). Ist jedoch der Ladungstransfer sehr schnell, also bei hohen Stromdichten oder bei diffusionslimitierten Reaktionen (Bereich 3), kann sich durch den raschen Umsatz eine Diffusionsschicht in Elektrodennähe ausbilden. Dieser Gradient wird als Nernst'sche Diffusionsschicht bezeichnet und verursacht die Diffusionslimitierung der Elektrodenreaktion durch Verarmung des nahen Umfelds der Elektrode und der mangelnden Nachlieferung der Edukte. In der Nernst'schen Diffusionsschicht (Abbildung 28) ist die Konzentration an zu reduzierender bzw. zu oxidierender Spezies bis zu einem Abstand  $\delta$  gleich der Bulkkonzentration. Mit abnehmendem Abstand ( $x < \delta$ ) zur Elektrode, nimmt die Konzentration der umzusetzenden Spezies linear ab.

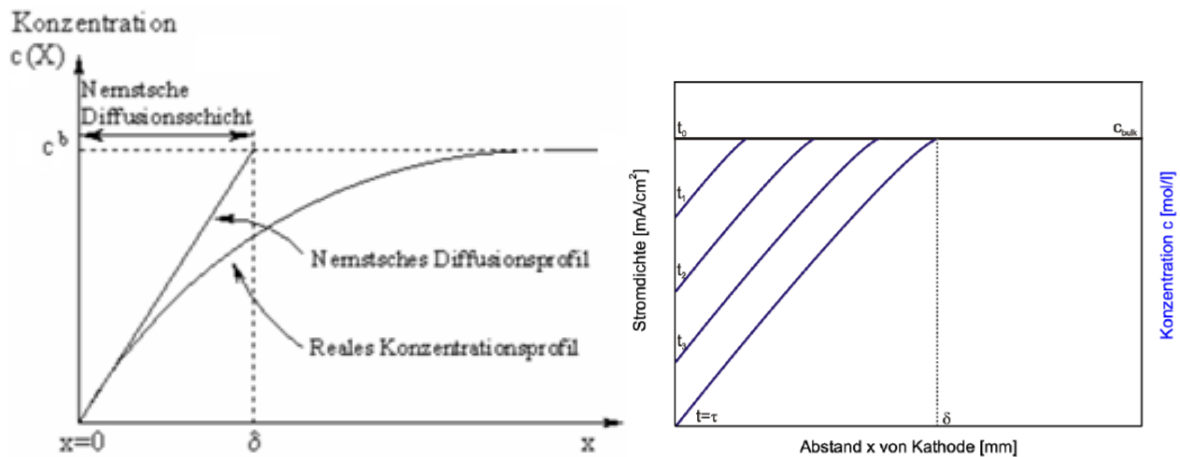


Abbildung 28: Nernst'sche Diffusionsschicht als Funktion der Konzentration (links) und der Zeit (rechts)

Die Dicke der Diffusionsschicht wird dabei als quasi-stationär angenommen. Zeitlich betrachtet baut sich die Schicht immer weiter auf bis zur Translationszeit  $\tau$ , dem Zeitpunkt der maximalen Diffusionsschichtdicke  $\delta_{max}$  [65, 68, 69].

Die Reaktanden müssen demnach entgegen dem Konzentrationsgefälle wandern. Beachtet man den Konzentrationsgradienten

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} \approx \frac{c_{Ox/Red}^b - c_{x=0}}{\delta}$$

lässt sich die Stromdichte mit folgender Gleichung darstellen.

$$j = z * F * D_{Ox/Red} * \left(\frac{c_{Ox/Red}^b - c_{x=0}}{\delta}\right)$$

$D_{Ox/Red}$  bezeichnet den Diffusionskoeffizienten. Die Stromdichte ist im Falle der diffusionkontrollierten Reaktion oder dem diffusionskontrollierten Bereich direkt proportional zum Diffusionskoeffizienten und indirekt proportional zur Dicke der Diffusionsschicht [65].

### 1.5.6 Doppelschichtmodelle

Neben den bereits erwähnten Einflüssen auf das Potenzial durch Widerstände (Kapitel 1.5.3-1.5.5) gibt es noch weitere, zum Beispiel durch Doppelschichten an der Elektrode. Diese werden als Doppelschichtkapazität bezeichnet und wirken wie ein Kondensatorwiderstand. Zum Teil spielen diese auch eine Rolle bei der Durchtrittsreaktion bzw. dem Kristallisationsprozess (siehe 1.5.7). Taucht eine Elektrode in eine Elektrolytlösung, bildet sich ein 2-Phasen-System, welches von Gleichgewichten überlagert ist. Ist dieses Gleichgewicht reversibel gehemmt, gehen mehr Ionen in Lösung, als wieder heraus und es entsteht ein Überschuss in Elektrodennähe und Überschussladungen in der Elektrodenoberfläche. Die Folge ist die Ausbildung einer Doppelschicht gegensätzlich geladener Ladungsteilchen [65].

Das erstmals vorgeschlagene und einfachste Modell ist die Helmholtzdoppelschicht und wurde nach seinem Entwickler, dem deutschen Physiker Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz, benannt. Diese geht von einer starren Doppelschicht aus Metallionen entlang der Elektrode aus. Durch die Überschusselektronen in der Elektrode ordnen sich in äquivalentem Maße die Metallionen mit definiertem Abstand an der Elektrode an (Abbildung 29). Dieser Abstand entspricht dem Radius der solvatisierten Ionen und das Modell kann wie ein Plattenkondensator mit definiertem Abstand der Platten behandelt werden. Zur Berechnung der Potentialänderung betrachtet man die eindimensionale Poisson-Gleichung, die gegeben ist durch

$$\frac{\partial^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_r \epsilon_0}$$

wobei  $\rho$  die Raumladungsdichte und  $\epsilon$  die Permittivität sind. Im Falle der starren Helmholtzschicht liegt aber ein ladungsfreier Raum zwischen den Platten des Kondensators vor, wodurch  $\rho = 0$  und  $\frac{\partial^2 \varphi}{dx^2} = 0$  ist. Durch zweimalige Integration über den Abstand kommt man zu einer linearen Gleichung

$$\varphi(x) = k_1 * x + k_2 \quad \text{mit} \quad \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{\delta_{star}} = const.$$

für das Potenzial. Dadurch ändert sich das Potenzial zwischen den Platten der Helmholtzschicht, und somit zwischen Elektroden- und Elektrolytpotenzial, linear [69, 70].

Jedoch war dieses Modell unzureichend, da es die thermische Molekularbewegung und die Reichweite des elektrischen Feldes nicht berücksichtigt. Hinzukommend ist die Kapazität

nicht potenzialunabhängig, wodurch dieses Modell nur auf konzentrierte Elektrolytlösungen begrenzt ist.

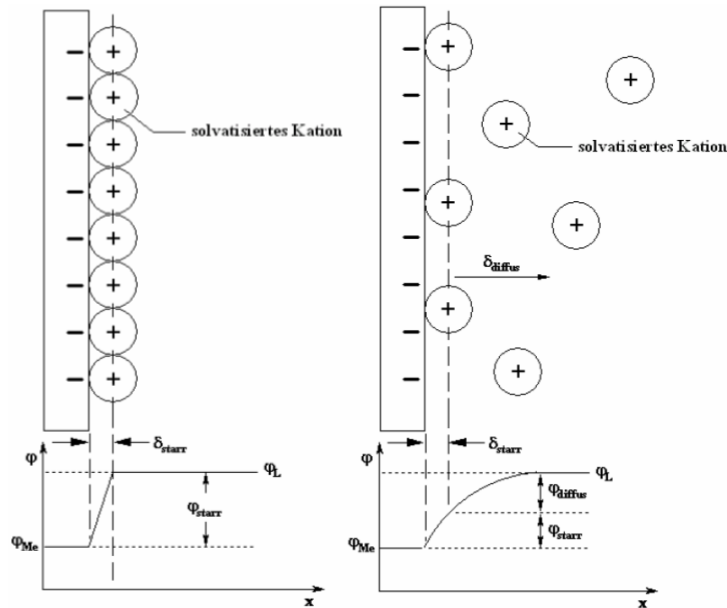


Abbildung 29: Doppelschichtmodell nach Helmholtz (links) - Doppelschichtmodell nach Gouy-Chapman (rechts) [71]

Daher wurde von dem französischen Physiker Louis Georges Gouy und dem britischen Physikochemiker David Leonard Chapman ein verbessertes Doppelschichtmodell entwickelt (Abbildung 29). Hier wird, analog zur Ionenwolke der Debye-Hückel-Theorie, von einer diffusen Doppelschicht ausgegangen. Mit zunehmendem Abstand von der Elektrode nimmt die Konzentration der Metallionen ab, wodurch nur ein Teil von der Elektrode stark angezogen wird. Dieser Teil bildet eine starre, statistisch verteilte Schicht von solvatisierten Metallionen direkt an der Elektrode und die restlichen Ionen eine diffuse Schicht in unmittelbarer Nähe der Elektrode [65, 69]. Für den starren Bereich der Doppelschicht, verläuft das Potenzial wie in der Helmholtzschicht linear. Zur Beschreibung des Potenzialverlaufs der diffusen Schicht geht man wiederum von der eindimensionalen Poisson-Gleichung aus. Jedoch ist die Ladungsdichte nun nicht mehr Null und muss durch eine Boltzmannverteilung dargestellt werden.

$$\rho(x) = \sum_i z_i e N_i \exp \left[ -\frac{z_i e (\varphi_x - \varphi_L)}{k_B T} \right]$$

Hieraus ergibt sich für den Potenzialverlauf innerhalb der diffusen Schicht die Poisson-Boltzmann-Gleichung

$$\frac{\partial^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sum_i z_i e N_i \exp \left[ -\frac{z_i e (\varphi_x - \varphi_L)}{k_B T} \right] = \left( \frac{1}{\kappa} \right)^2 \varphi(x)$$

$$\text{mit } \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{2N_A e^2 I}{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}} \quad \text{und} \quad I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$$

Die Debye-Länge  $\frac{1}{\kappa}$  entspricht dabei der Dicke der diffusen Schicht und liegt bei verdünnten Lösungen in der Regel im Bereich von  $10^{-4} \text{ cm}$  und bei  $10^{-8}$  bis  $10^{-7} \text{ cm}$  für konzentrierte Lösungen [71]. Integriert man dies, benötigt man eine allgemeine Lösung mit zwei Integrationskonstanten, kommt zu

$$\varphi(x) = C_1 * \exp\left(\frac{x}{\kappa}\right) + C_2 * \exp\left(-\frac{x}{\kappa}\right)$$

und unter Beachtung der Randbedingungen ( $x \rightarrow \infty$ ,  $x = 0$ ) zu

$$\varphi(x) = \varphi_0 * \exp\left(-\frac{x}{\kappa}\right)$$

Damit liegt dem Potenzialverlauf eine Exponentialfunktion zu Grunde, wodurch sich das Potenzial der diffusen Schicht über den Abstand  $x$  nicht linear verhält wie in der starren Schicht (Abbildung 29), sondern abhängig ist von der Dicke der diffusen Schicht und dem Potenzial des Elektrolyten. Aber auch dieses Modell beschreibt die Doppelschicht unzureichend, da es bei hohen Elektrolytkonzentrationen versagt, generell zu hohe Kapazitätswerte liefert und bei größeren Potenzialdifferenzen der Potenzialverlauf zwischen Elektrode und Elektrolyt abweicht [65, 69, 70].

Daher wurden die Theorien von Helmholtz und Gouy-Chapman weiterentwickelt, zuerst von dem deutschen Physiker Otto Stern, im Anschluss daran von dem amerikanischen Physikochemiker David Caldwell Grahame. Daraus entstand das Stern-Grahame-Modell der elektrochemischen Doppelschicht, welches auch heute noch in Grundzügen allgemein anerkannt ist und die Doppelschichten hinreichend beschreibt.

Es besteht aus drei Bereichen, der inneren und der äußeren Helmholtzschicht, gefolgt von der diffusen Schicht (Abbildung 30). Die innere Helmholtzschicht ist aus einer spontan gebildeten Elektrolytschicht (meist Wasser) und vereinzelt, spezifisch adsorbierten Anionen aufgebaut. Anionen sind meist weicher als Kationen (HSAB-Prinzip [65]), haben daher durch die geringere Ladungsdichte eine kleinere Hydrathülle und können diese somit leichter abstreifen oder verdrängen. Dadurch kommen diese besser und näher an die Elektrode heran. Die Dicke der Schicht entspricht dem Radius  $\delta_{starr}$  der spezifisch adsorbierten Anionen und der Potenzialverlauf verläuft linear mit dem Abstand, analog zur starren Helmholtzschicht [65, 69, 70].

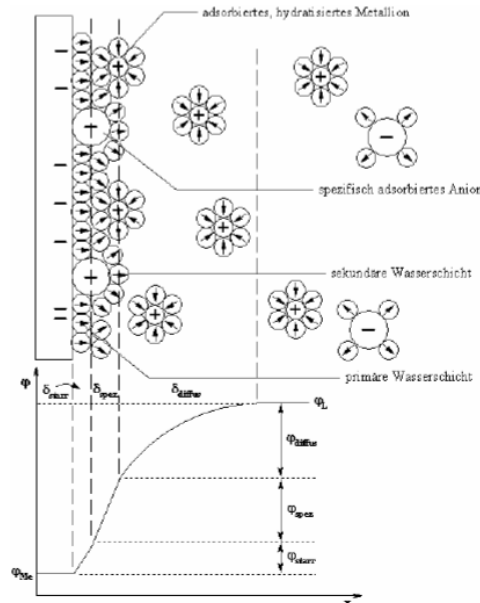


Abbildung 30: Doppelschichtmodell nach Stern-Grahame [71]

Den zweiten Bereich bilden dann statistisch verteilte solvatisierte Metallionen. Dieser baut auf der starren inneren Helmholtzschicht auf und die Schichtdicke  $\delta_{\text{spez}}$  entspricht dem Radius der solvatisierten Metallionen. Auch hier verläuft das Potenzial über die Dicke der Schicht linear. Hierauf folgt die dritte Schicht. Da mit zunehmender Entfernung zur Elektrode die Konzentration an Metallionen abnimmt, bilden diese solvatisierten Metallionen eine diffuse Ionenschicht, deren Potenzialverlauf analog zu Gouy-Chapman exponentiell verläuft und die Dicke  $\delta_{\text{diffus}}$  hat [65, 69, 70].

Neben diesen bereits beschriebenen Modellen gab es über die Zeit noch einige weitere, wie Brockis-Müller-Devanathan-Modell [72], Trasatti-Buzzanca-Modell [73], Conway-Modell [74] oder Markus-Theorie [75], die auf Faktoren wie Einfluss des Elektrolyten auf die Gesamtwirkung der Doppelschicht, Zusammensetzung und Morphologie der Elektrode oder adsorbierte Ionen als Pseudo-Kondensatoren eingehen. Wie aber anfangs des Unterkapitels bereits erwähnt, reicht das Stern-Grahame-Modell zur Beschreibung der Doppelschichten in den meisten Fällen zur Genüge aus.

### 1.5.7 Elektrochemische Abscheidungen

Als elektrochemische Abscheidung bezeichnet man in der Regel die Abscheidung von Metallen an Elektroden. Dabei wird das Metall kathodenseitig reduziert und bildet sich auf der Elektrode neu aus. Oxidativ kann das Anodenmaterial, ein Stoff aus dem Elektrolyten

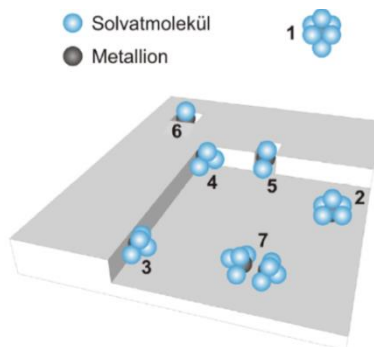


oder der Elektrolyt selber, umgesetzt werden. Setzt man die zu Grunde liegenden Proportionalitäten in Relation zueinander, lässt sich das Faraday'sche Gesetz aufstellen,

$$m = \frac{M * Q}{z * F} = \frac{M * I * t}{z * F}$$

mit welchem man je nach Bedarf die abgeschiedene Menge oder die benötigte Zeit berechnen kann [65].

Betrachtet man sich den Abscheidemechanismus, lassen sich hier die direkte und die indirekte Abscheidung beobachten. Direkt heißt simultane Abscheidung, also Einbau ins Metallgitter, mit gleichzeitigem Abstreifen der Solvathülle. Dieser Prozess ist jedoch thermodynamisch stark gehemmt, wodurch er eher selten vorkommt. Im Gegensatz dazu steht die indirekte Abscheidung, also der Einbau ins Metallgitter unter Berücksichtigung von Oberflächendiffusionsprozessen und teilweisem Abstreifen der Solvathülle. Diese lässt sich in mehrere Teilschritte aufspalten (Abbildung 31). Das solvatisierte Metallion (1) muss zur Elektrode diffundieren, dort die Helmholtzdoppelschicht überwinden und teilweise seine Hydrathülle abstreifen, damit es adsorbieren kann (2).



hydratisiertes Metallkation (1) und Adsorption von Ad-Atom an Fläche (2), Stufe (3), Ecke (4), Hohlraum (5) sowie Einbau in Schicht (6) und Clusterbildung (7)

Abbildung 31: Indirekte Abscheidung mit Oberflächendiffusionsprozessen. [68]

Als nächsten Schritt muss es als adsorbiertes Atom (2) durch Oberflächendiffusion (random walk) nach und nach die restliche Solvathülle abstreifen (3-6) und entlang von Inseln oder Kanten wandern, bis es ins Metallgitter eingebaut wird. Durch fortschreitendes Wandern werden sukzessive mehr Koordinationsstellen des Metallatoms desolvatisiert und an die Elektrode absorbiert, bis die Kristallisation vollständig alle Koordinationsstellen besetzt. Treffen zwei adsorbierte Metallatome aufeinander (7), ist auch die Bildung eines Metallclusters möglich [65, 68].

Je nach Beschaffenheit der Elektrode bzw. des abzuscheidenden Metalls lassen sich für den Einbau ins Metallgitter somit drei Kristallisationsarten klassifizieren. Diese werden als Frank-van-der-Merwe-, Volmer-Weber- und Stranski-Krastanow-Mechanismus bezeichnet.

Sind die Wechselwirkungen zwischen Elektrode und Metallion hoch, also die Grenzflächenenthalpien der beiden Materialien niedrig bzw. deren Bindungsstärke hoch, dann wird die Abscheidung nach Frank-van-der-Merwe ablaufen.

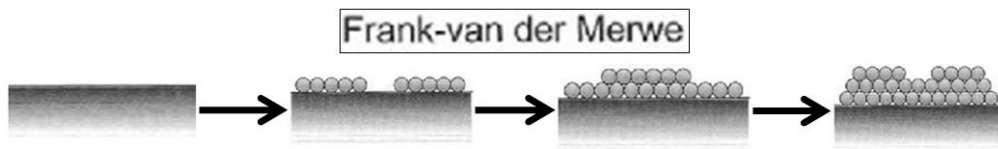


Abbildung 32: Elektrochemisches Kristallitwachstum nach Frank-van-der-Merwe [76]

Hierbei wird bevorzugt ein Schichtwachstum stattfinden, das zu Beginn nur zweidimensional auf der Oberfläche stattfindet. Durch die niedrige Grenzflächenenthalpie bilden sich weniger Atom- oder Clusterkeime, da diese thermodynamisch ungünstig sind und die Ionen scheiden sich bevorzugt an Kanten und Ecken ab. Jedoch nimmt mit fortschreitender Abscheidung (ab ca. 3 Schichten) der Einfluss der Elektrode weiter ab und es kommt zu rückläufigem zweidimensionalen Wachstum zu Gunsten von dreidimensionalem [65].

Sind die Oberflächenmaterialien und die Metallionen stark unterschiedlich, haben also eine geringe Bindungsstärke und hohe Grenzflächenenthalpien, halten die abzuscheidenden Metallatome den Oberflächenkontakt möglichst gering. Somit bilden sich vermehrt kleinere Cluster auf der Oberfläche und die Metallionen scheiden sich bevorzugt auf bereits abgeschiedenen Atomen und nicht auf dem Substrat ab.

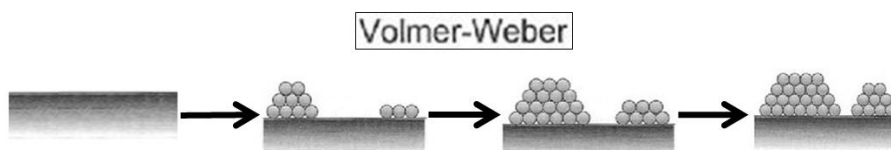


Abbildung 33: Elektrochemisches Kristallitwachstum nach Volmer-Weber [76]

Es kommt somit zu einem Inselwachstum und Schichten entstehen nur mittels Zusammenwachsen dieser. Im Vergleich zum Schichtwachstum nach Merwe ist hier anfangs ein dreidimensionales Wachstum mit möglichst geringer Elektrodenbenetzung vorherrschend. Im Laufe der Abscheidung schließen sich immer mehr Inseln zu Schichten zusammen und es kommt auch zu Schichtwachstum.

Als dritten Kristallitwachstumstyp gibt es noch den Stranski-Krastanov-Mechanismus. Dieser ist eine Kombination aus den beiden bereits genannten Mechanismen und beginnt mit

Schichtwachstum und geht in Inselwachstum über.

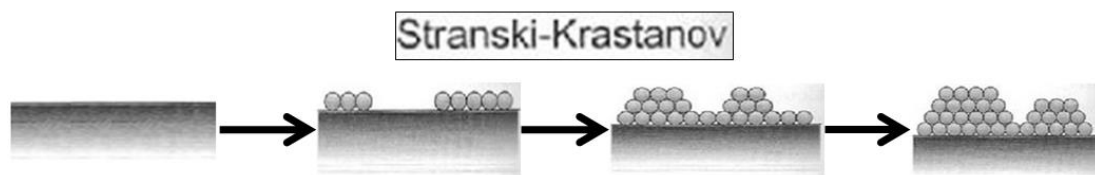


Abbildung 34: Elektrochemisches Kristallitwachstum nach Stranski-Krastanov [76]

Hier haben Elektrode und Metallion nur geringe Grenzflächenenthalpien, wodurch sich anfangs vermehrt Schichten bilden, analog zum Merwe-Typ. Jedoch steigen die Enthalpien mit Wachsen der Schichten schnell an und es kommt gehäuft zu einem Inselwachstum mit möglichst geringem Oberflächenkontakt. Somit herrscht ab einem gewissen Punkt der Volmer-Weber-Typ vor.

Weiteren Einfluss auf die Kristallisationsart hat, unter anderem, auch die Abscheiderate. Mit zunehmender Abscheideintensität nimmt die Keimbildung, im Vergleich zum Keimwachstum, zu. Hier zeigt sich die Abhängigkeit der Keimbildungsrate zur Stromdichte recht deutlich. Somit werden vermehrt Keime gebildet, die nach Volmer-Weber kristallisieren, also weniger Schicht-, dafür mehr Inselwachstum.

Neben den bereits erwähnten Unterschieden in den Kristallisationsmechanismen unterteilt man Abscheidungen auch nach ihrer Betriebsweise. Hier lassen sich Abscheidungen in zwei Klassen einteilen. Auf der einen Seite kann eine Abscheidung über ein chronopotentiometrisches Setup (CPA) gefahren werden, auf der anderen Seite als chronoamperometrisches Setup (CAA).

Bei der CPA verwendet man in der Regel ein 2-Elektroden-Setup in Kombination mit einem Galvanostaten. Dieser legt zwischen AE und GE einen temporären Strom an und die sich einstellende Spannung wird aufgezeichnet. Diese Art der Abscheidung wird auch als galvanostatische Abscheidung bezeichnet. Hier lässt sich nun weiter in zwei Unterkategorien unterteilen, je nach zeitlichem Verlauf des angelegten Stromes. Wird dieser über den Zeitraum der Abscheidung konstant gehalten, spricht man von einer Gleichstromabscheidung. Das angelegte Strom- und das resultierende Spannungsprofil einer solchen Abscheidung ist in Abbildung 35 dargestellt. Nach Anlegen des Abscheidestromes (hier Abscheidung eines Metall bei -10mA) stellt sich nach einem Absinken der Spannung ein konstantes Potential ein. Dieses Absinken rührt von der Verarmung an Edukt in Elektrodennähe her, der sogenannten Nernst'schen Diffusionsschicht (siehe Kapitel 1.5.5). Zur Aufrechterhaltung des angelegten

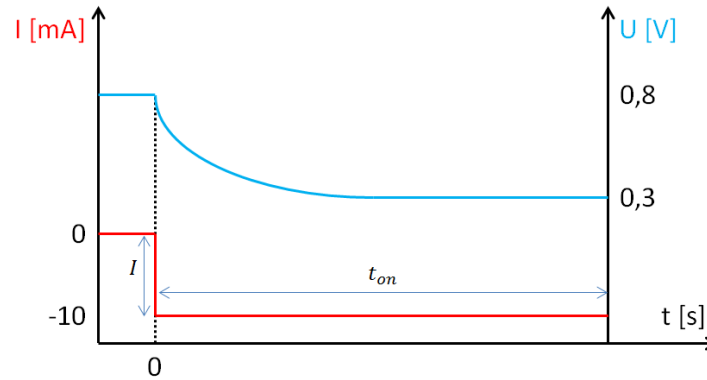


Abbildung 35: Strom- und Spannungsprofil einer galvanostatischen Gleichstromabscheidung

Stromes wird das Potenzial variiert. Hierdurch kann es zu einer Mischpotenzialbildung kommen, da eine Nebenreaktion, wie die Zersetzung des Lösemittels, durch die sich anpassende Spannung einsetzt. Wie weiter oben in diesem Kapitel bereits erwähnt lässt sich die abgeschiedene Menge über die Faraday'schen Gesetze berechnen.

Die zweite Variante der galvanostatischen Abscheidung ist die Pulsstromabscheidung (Pulse-Plating-Verfahren). Hier wird der Strom in periodischen Rechteckprofilen (auch Dreiecks- oder Sinusprofile möglich) gefahren, wie in Abbildung 36 zu sehen.

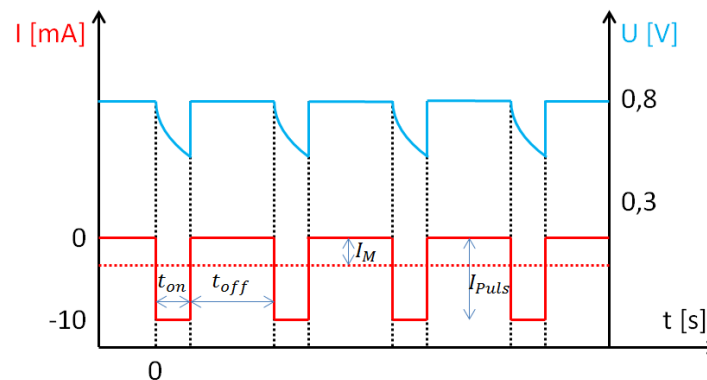


Abbildung 36: Strom- und Spannungsprofil einer galvanostatischen Pulsstromabscheidung

Es wird zwischen definierten Intervallen mit hohem Stromfluss ( $t_{on}$ ,  $I_{Puls}$ ) und stromlosen Ruhephasen ( $t_{off}$ ,  $I_{OCV}$ ) gewechselt. Aus den Zeiten für Pulse und Ruhephasen lässt sich ein mittlerer Abscheidestrom ( $I_m$ ) nach folgender Formel

$$I_m = I_{Puls} * t_g = I_{Puls} * \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}$$

bestimmen.  $t_g$  wird auch als Tastgrad bezeichnet und steht für die mittlere Abscheidezeit. Aus dem so berechneten mittleren Strom lässt sich wiederum, über die Faraday'schen Gesetze, die abgeschiedene Menge an Katalysator bestimmen. Durch die Ruhephasen haben die abzuscheidenden Ionen Zeit nachzudiffundieren und wirken dem Absinken des Potenzials sowie dem Einsetzen von unerwünschten Gegenreaktionen entgegen. Ganz vermeiden lässt

sich die Reduktion des Lösemittels nicht, da gerade bei den hier verwendeten, hohen Abscheideströmen, die Pulspausen sehr lang sein müssten, um ein ausreichendes Nachliefern der Metallionen zu gewährleisten. Durch kurze und hohe Initialpulse können zu Beginn möglichst viele kleine Wachstumskeime auf dem Substrat erzeugt werden, da die Bildung von Wachstumskeimen direkt proportional zur Stromdichte  $j$  und umgekehrt proportional zu der Dauer des Pulses  $t$  ist. Im Gegensatz hierzu können anodische Pulse dazu genutzt werden um einen Teil der abgeschiedenen Schichten und Keime wieder aufzulösen. Dies beugt Unregelmäßigkeiten der Schichten, wie Verunreinigungen, Ausbildung von Ausstülpungen oder Spitzen, vor. Weiterer Effekt des Reverse-Pulse-Platings ist die kurzzeitige Erhöhung der Metallionen-Konzentration in der Nähe der Elektrode, was der Ausbildung der Diffusionsschicht entgegen wirkt (siehe Kapitel 1.5.5). Je nach Wahl des Abscheideprofils lassen sich auf diese Weise verschiedene Morphologien und Eigenschaften der abgeschiedenen Schicht beeinflussen und an die benötigten Bedürfnisse anpassen.

Ebenso wie die CPA lässt sich auch die CAA in diese beiden Varianten unterteilen. Bei der CPA, auch Spannungsabscheidung oder potentiostatische Abscheidung genannt, wird in der Regel mit einem 3-Elektroden-Setup gearbeitet. Ein 2-Elektroden-Setup ist hier auch möglich, jedoch muss dabei detailliertes Wissen über die ablaufenden Reaktionen, der benötigten und sich einstellenden Potenziale und eventuell vorliegenden Überspannungen des Metallionensystem vorliegen, sonst kann es sehr leicht zu Nebenreaktionen oder Problemen bei der Abscheidung kommen. Durch die Gleichspannungsabscheidung bildet sich, analog zur Gleichstromabscheidung, die Nernst'sche Diffusionsschicht aus. Da hier aber durch die Vorgabe des Potentials nur die gewünschte Abscheidung stattfindet, sinkt der Strom in Folge der Verarmung und strebt einem Grenzstrom zu, der durch die Geschwindigkeit der Nachlieferung an Metallionen limitiert ist. Dieser wird als Diffusionsgrenzstrom bzw. Diffusionsgrenzstromdichte  $j_{diff}$  beschrieben

$$j_{diff} = nFD \frac{c_{Bulk}}{\delta_N}$$

und hängt vom Diffusionskoeffizienten  $D$ , der Konzentration  $c$  und der Dicke der Diffusionsschicht  $\delta_N$  ab. In Abbildung 37 ist der Spannungs- und Stromverlauf einer Gleichspannungsabscheidung mit Diffusionslimitierung gezeigt. Nach Anlegen des Potentials werden die Ionen in unmittelbarer Elektrodennähe verbraucht und die Grenzschicht bildet sich. Hierdurch sinkt der Strom, in Abhängigkeit der oben genannten Parameter, zum Diffusionsgrenzstrom hin.

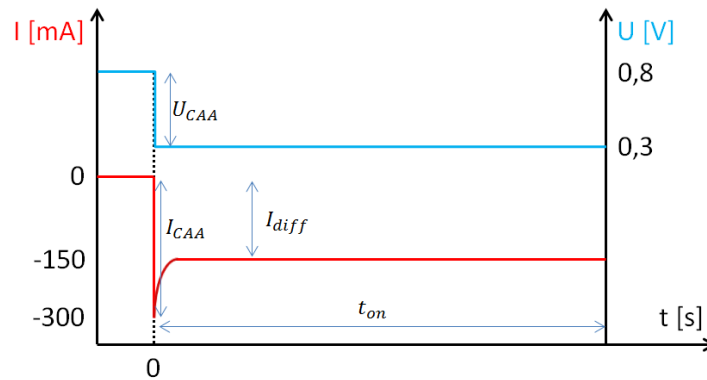


Abbildung 37: Strom- und Spannungsprofil einer potentiostatischen Gleichspannungsabscheidung

Auch hier lässt sich das Spannungsprofil, ähnlich zur CPA, in vielen Varianten aufbauen. Ändert man die Spannung während der Abscheidung, spricht man von Pulsspannungsabscheidung oder gepulster potentiometrischer Abscheidung. Durch die gepulsten Abscheidungen wird wieder der Nernst'schen Diffusionsschicht entgegengewirkt (Abbildung 38).

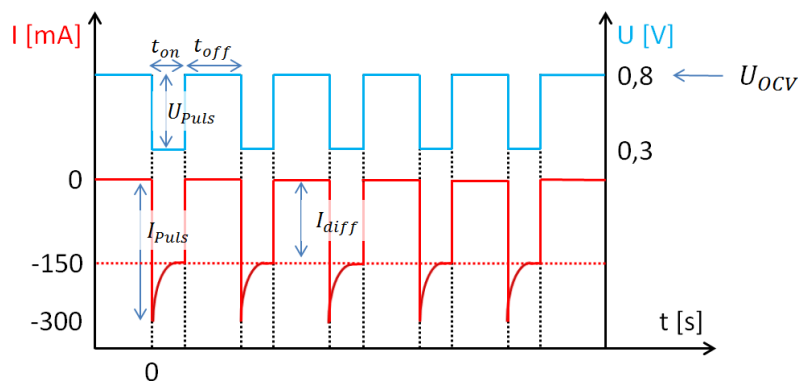


Abbildung 38: Strom- und Spannungsprofil einer potentiostatischen Pulsspannungsabscheidung

Durch Anlegen des Potentials beginnt die Reduktion und ein Abscheidestrom fließt. Zugleich beginnt sich die Diffusionsschicht zu bilden. Durch die Pulspausen stellt sich die stromlose Open-Circuit-Voltage ein und die Metallionen können zur Elektrode nachdiffundieren. Durch geeignete On- und Off-Zeiten der Pulse lässt sich somit die Einstellung des Diffusionsgrenzstromes reduzieren. Auch oxidative Ströme (Reverse-Pulse-Plating) oder Initialpulse mit erhöhter Spannung können genutzt werden, um z.B. Verunreinigungen zu vermeiden, oder möglichst viele Wachstumskeime zu Beginn zu kreieren. Oft finden auch sogenannte Doppelpulse Anwendung, d.h. ein zweistufiger Potenzialpuls, der mit einem hohen Potenzial startet, und anschließend in ein geringeres übergeht. Durch den hohen Puls werden viele Wachstumskeime gebildet, durch den niedrigeren Puls danach wachsen diese. Mit diesen Methoden lässt sich nun z.B. das Verhältnis zwischen Keimbildung und Keimwachstum einstellen oder maßgeschneiderte Oberflächen erstellen.

## 1.6 Ziel der Arbeit und Motivation

Die Nutzung von  $\text{CO}_2$  als stoffliches Speichermedium zur Speicherung von elektrischem Strom bietet für die zukünftige, regenerative Energieversorgung eine vielversprechende Lösung. Durch diese Systeme können die fluktuierenden Stromspitzen geglättet werden (genannt peak-shaving), um elektrochemisch leicht speicherbare Chemikalien zu produzieren.

Herausforderungen an diese Systeme sind neben einer optimalen, wirtschaftlichen Effizienz hohe Stromdichten der Zellen zu erhalten und in Hinblick auf eine industrielle Nutzung einen kontinuierlichen Dauerbetrieb der Zellen leisten zu können. Probleme wie Maximierung der Versorgung der Elektrodenräume mit Kohlendioxid können durch die Verwendung von Gasdiffusionselektroden gemeistert werden, bedürfen aber noch der Optimierung in Bezug auf Funktionsmaterialien und Herstellung. Darüber hinaus bedarf es an Katalysatoren mit hoher Selektivität und gleichzeitig hohen Produktausbeuten. Diese sollten darüber hinaus kostengünstig herzustellen sein und eine lange Lebensdauer besitzen. Aufgrund von Vergiftung (z.B. CO) oder Fouling (z.B. graphitische Ablagerungen) der Katalysatoren liegen die maximalen Einsatzzeiten bisher meist unter wenigen Stunden und ein wirtschaftlicher Betrieb über mehrere Stunden ist zweifelhaft. Ein fundamentales Verständnis und eine tiefgehende Aufklärung des Mechanismus der  $\text{CO}_2$ -Elektrolyse sind weitere Forschungen die zwingend notwendig sind.

Im Rahmen dieser Dissertation soll nun auf zwei Hauptproblematiken der elektrochemischen Reduktion von Kohlendioxid eingegangen werden. Zum einen der Maximierung der Versorgung mit  $\text{CO}_2$  durch Verwendung von Gasdiffusionselektroden, zum anderen dem Aufbau und der Optimierung eines kontinuierlich nutzbaren Teststandes zur  $\text{CO}_2$ -PEM-Elektrolyse mit gaschromatographischer in-line Analyse der Produkte.

Die Gasdiffusionselektroden soll über unterschiedliche Verfahren hergestellt und in Hinblick auf ausgewählte Prozessparameter optimiert werden. Zur Testung der Diffusionselektroden wird ein auf PEM-Technologie basierendes Testsystem inklusive Messzelle zur Elektroreduktion von Kohlendioxid erstellt, welches einen gasförmig belieferten Dauerbetrieb der Elektrolyse leisten soll (Abbildung 39). Aufbau, Proof-of-Principle und Optimierung der Systeme sind weitere Bestandteile dieser Arbeit. Ebenso wie der optimale Einsatz von Funktionsmaterialien und Katalysatoren. Zur qualitativen und quantitativen Analyse der

erzeugten Produkte soll die in-line Kopplung der Anlagen mit einem GC erfolgen, um eine Überwachung des kontinuierlichen Dauerbetriebs zu gewährleisten.

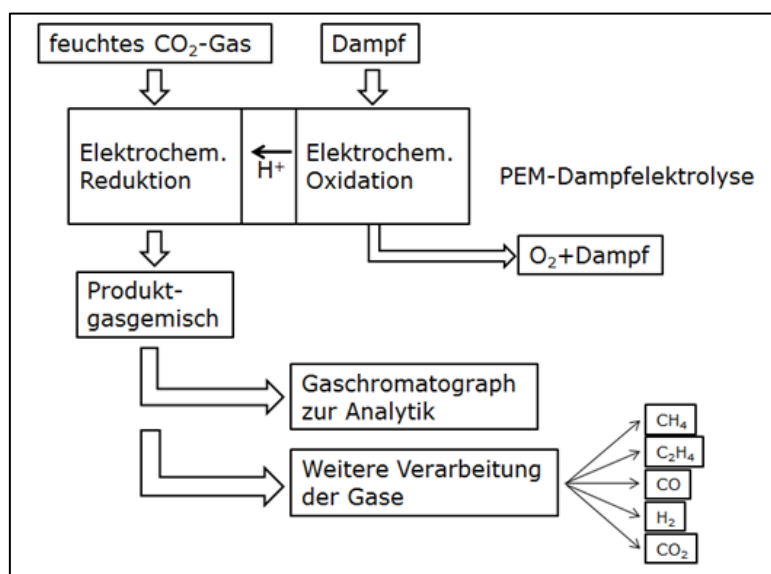


Abbildung 39: Fließschema gasförmige PEM-CO<sub>2</sub>-Elektrolyse

Zur Realisierung der geplanten Arbeiten wurde folgender Arbeits- und Zeitplan ausgearbeitet.

Tätigkeitsfeld	Arbeitsschritte	Dauer
Literatur	Literaturrecherche - Stand der Technik	1.-6. Monat
Aufbau Teststand	Aufbau Messanlage inkl. Zelle (wässrig)	1.-6. Monat
	Auswahl der Modellschubstanzen (wässrige Zelle)	1.-6. Monat
	Umbau Gaschromatograph	3.-6. Monat
	Bau des Teststands inkl. Zelle (gasförmig)	13.-18. Monat
	Auswahl der Modellschubstanzen (gasförmige Zelle)	16.-21. Monat
Analyse Produktverteilung	Kopplung Teststand mit GC (wässrig)	4.-6. Monat
	Qualitative Analyse - Bestimmung Retentionszeiten	6.-9. Monat
	Quantitative Analyse - Kalibrierkurven	6.-9. Monat
	Kopplung Teststand mit GC (gasförmig)	14.-19. Monat
	Charakterisierung der Proben (wässrig)	6.-12. Monat
	Charakterisierung der Proben (gasförmig)	18.-36. Monat
Optimierung Anlage	Optimierung Prozessparameter (wässrig)	6.-12. Monat
	Optimierung Prozessparameter (gasförmig)	18.-36. Monat
Optimierung Proben	Optimierung Elektroden (wässrig)	6.-12. Monat
	Optimierung Elektroden (gasförmige Zelle)	18.-36. Monat

Tabelle 6: Arbeits- und Zeitplan Dissertation



## 2. Durchführung und Experimentelles

In diesem Teil der Arbeit soll auf die durchgeführten Arbeiten eingegangen werden. Grob ist das Kapitel unterteilt in Teil A, die Elektrolysezelle mit Peripherie, basierend auf einem wässrigen Elektrolyten und Teil B, der Elektrolysezelle inkl. Peripherie, basierend auf der gasförmigen Zuführung des Kohlendioxids. In den entsprechenden Unterkapiteln wird auf Details wie Aufbau, Probenherstellung oder Analysetechniken eingegangen.

### *Teil A: Wässrige PEM-Elektrolysezelle*

#### **A. 1 Aufbau wässrige Anlage für Elektrochemische CO<sub>2</sub>-Reduktion**

##### A.1.1 Zelldesign und -aufbau

Zur Untersuchung der Reaktion wurden zwei Zellen mit flüssigem Elektrolyten genutzt. Eine kommerzielle Messzelle für ein 3-Elektrodensetup und eine PEM-Elektrolysezelle (PEM= PolymerElektrolytMembran) die hierfür selbst entworfen und gebaut wurde. Der Messaufbau war in beiden Messsystemen weitestgehend gleich (siehe A.1.2).

Die kommerzielle Zelle diente zu Vor-Tests der Metallelektroden, bevor diese in der PEM-Zelle getestet wurden und zum Optimieren von Prozessparametern (siehe Kapitel 3). Im Falle der PEM-Zelle sollte eine Durchflusszelle realisiert werden, die beidseitig mit Elektrolyt versorgt werden kann (Abbildung 40). Weiter sollten die Elektrodenräume durch eine Membran voneinander getrennt sein. Es wurde folgendes Zelldesign hierfür entwickelt.

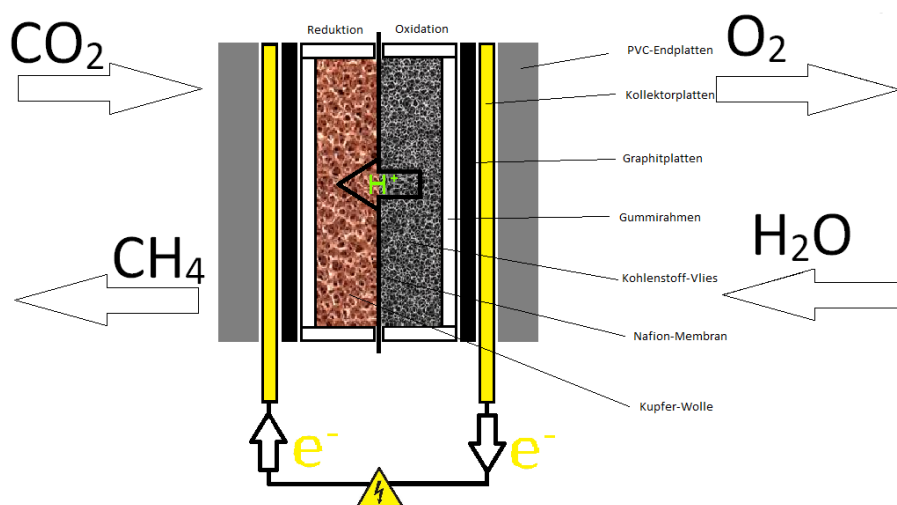


Abbildung 40: Schematischer Aufbau der PEM-Durchflusszelle zur CO<sub>2</sub>-Reduktion

In der nächsten Abbildung ist eine Explosionszeichnung der Zelle zu sehen.

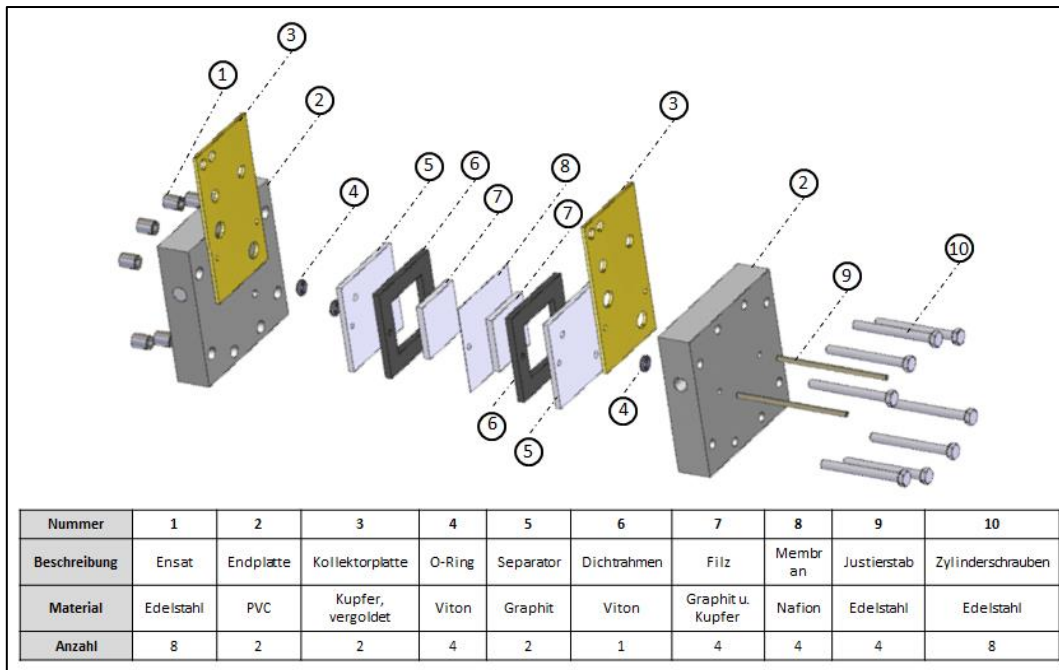


Abbildung 41: Explosionszeichnung der PEM-Durchflusszelle zur CO<sub>2</sub>-Reduktion

Die Zellgröße wurde auf eine Elektrodenfläche von  $51,84 \text{ cm}^2$  ausgelegt. Die detaillierten Maße der Zellteile können den technischen Zeichnungen im Anhang entnommen werden. Die Endplatten wurden aus PVC mittels einer CNC-Fräse gefertigt. Die Kollektorplatten wurden, wie die Endplatten, mittels einer CNC-Fräse aus Kupferplatten gefertigt. Im Anschluss daran wurden diese dann durch eine externe Firma der Metallveredelungsbranche vergoldet.

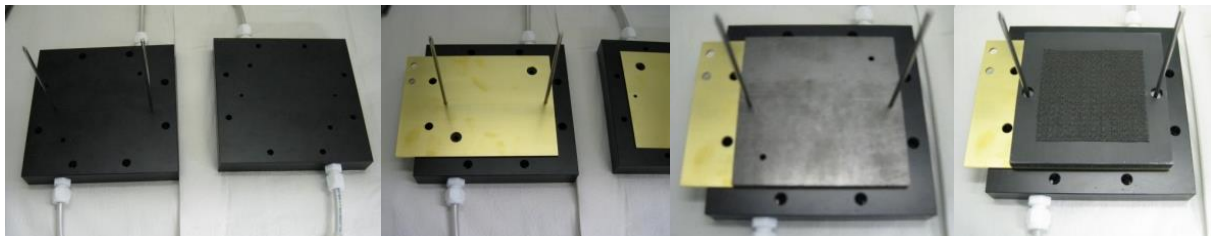


Abbildung 42: End-, vergoldete Kollektor- und Graphitplatten und Gummidichtrahmen der PEM-Zelle

Die verwendeten Graphitplatten wurden ebenfalls gefräst und auf Maß (siehe Anhang) geschnitten. Diese bestehen aus Graphit, das in ein Phenolharz eingemischt wurde. Die Dichtrahmen aus Viton<sup>®</sup> haben eine Schichtdicke von 4mm und wurden mittels Skalpell auf das Zellmaß geschnitten. Als aktive Elektrodenfläche wurden in den Dichtrahmen anodenseitig Graphitfilze (Marke: SGL, Modell: Sigracell<sup>®</sup>GFD5EA, Dicke: 5mm) und kathodenseitig Kupferwollepresslinge oder Kupferblech verwendet. Das Graphitvlies wurde mittels eines Skalpells zugeschnitten und in die Zelle eingepasst. Die Kupferwolle wurde durch einen passenden Stempel und Negativform auf Maß gepresst. Zwischen die

Dichtrahmen, bzw. zwischen die Elektrodenvliese, wurde die Membran positioniert. Diese wurde ebenfalls mit einem Skalpell auf Maß geschnitten.

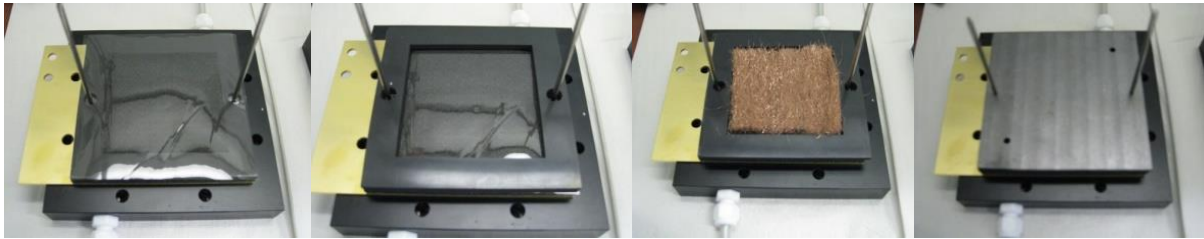


Abbildung 43: End-, vergoldete Kollektor- und Graphitplatten und Gummidichtrahmen der PEM-Zelle

Die Zelle wurde mit acht Zylinderschrauben (5 x 60mm) zusammengeschraubt und mit einem gleichmäßigen Drehmoment von 5Nm die Dichtheit der Zelle gewährleistet.

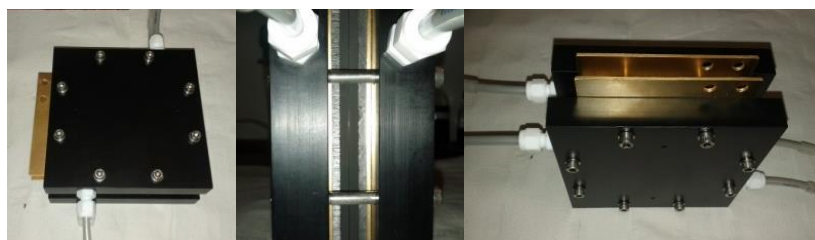


Abbildung 44: End-, vergoldete Kollektor- und Graphitplatten und Gummidichtrahmen der PEM-Zelle

Die Kathode wird mit wässrigem Elektrolyten, der mit Kohlendioxid gesättigt ist, beliefert, die Anode wird mit leicht saurem destilliertem Wasser versorgt. Durch die Verwendung von Vlies oder Wolle als Elektrode wird eine möglichst hohe Oberfläche realisiert, bei relativ niedrigen Drücken im Pumpkreislauf der Elektrolyte. Thermostatisiert wird die Zelle nur indirekt über den Elektrolyten, welcher temperaturgeregt ist. Eventuell auftretende Wärme aus den Messsystem kann gut über den Elektrolyten abgeführt werden, wodurch eine separate Kühlung der Zelle nicht zwingend erforderlich war.

#### A.1.2 Peripherie, Zu- und Ableitungen der wässrigen Zellen

Auf dem folgenden Bild sieht man den kompletten Aufbau der wässrig basierten Elektrolyseanlage (Abbildung 45). Auf der linken Seite ist das Kabel des Potentiostaten zu sehen. Dieser ist von der Marke BioLogic und es handelt sich um das Modell VMP3. Rechts daneben ist die PEM-Zelle (siehe Kap. A1.1) zu sehen. Anschließend daran sieht man die Elektrolytversorgung mit Peristaltik-Pumpe und Sättigungszelle. Die Sättigungszelle ist ein doppelwandiges Reaktionsgefäß aus Glas mit ca. 400mL Volumen und wird durch einen Magnetrührer durchmischt. Zugleich ist in diese auch eine Produktgasentnahmeverrichtung (Abbildung 46) integriert. Das Produktgemisch, das von der Zelle kommt, besteht aus überschüssigem Elektrolyt, überschüssigem Kohlendioxid und den synthetisierten Produkt-

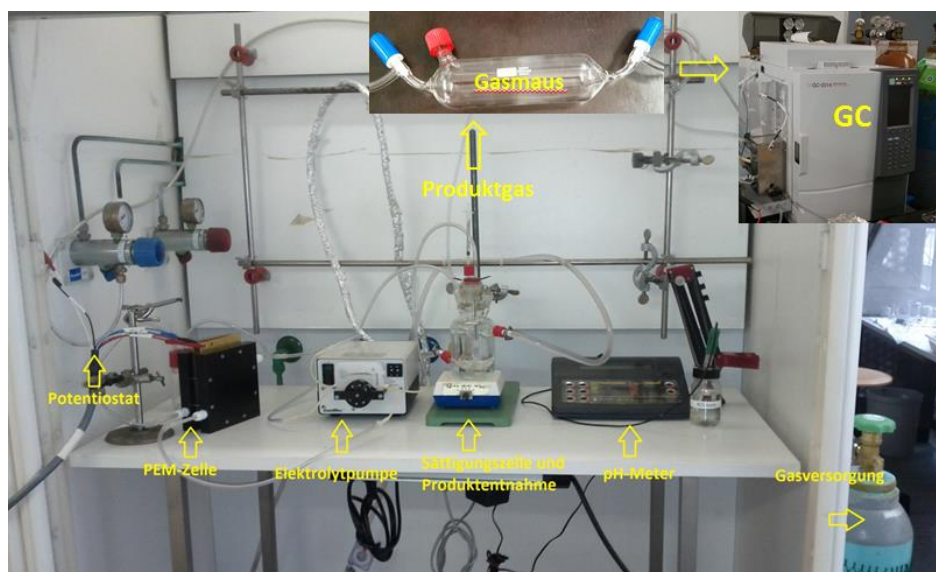


Abbildung 45: Teststand der Elektrochemischen  $\text{CO}_2$ -Reduktion mit wässrigem Elektrolyten

gasen und -flüssigkeiten. Daher wird das komplette Gemisch aus der Zelle über ein Glas-U-Rohr in den Separator geführt. Der Separator besteht aus insgesamt drei ineinander geschachtelten Glasröhrchen, so dass die Trennung von Gas und Flüssigkeit alleine über die Dichte realisiert werden kann.

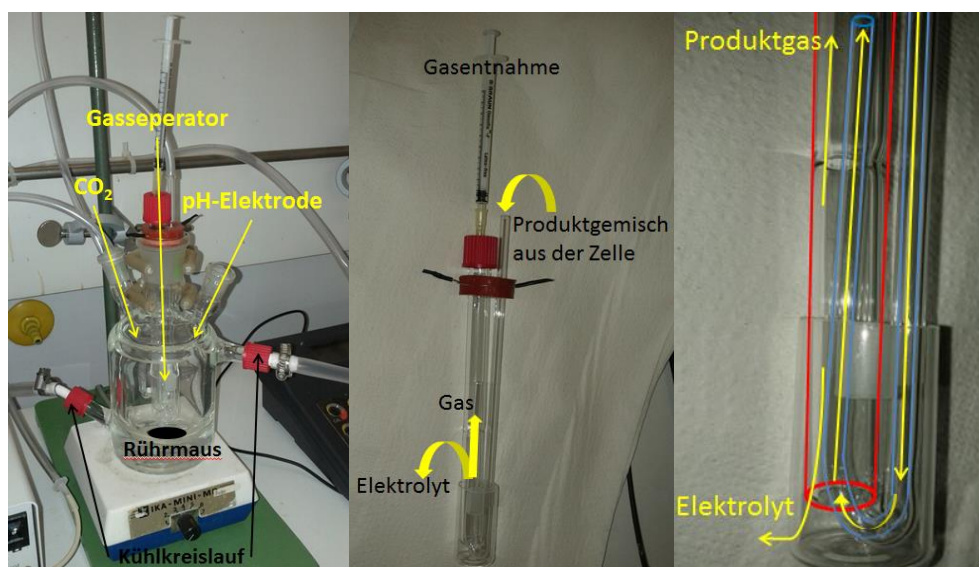


Abbildung 46: Sättigungszelle mit integriertem Produktgasseparator

Die Gase wurden zu Analysezwecken gesammelt und im Gaschromatographen (siehe folgende Kap.) untersucht. Der Elektrolyt wurde ebenfalls mit Hilfe des ICP-OES analysiert. Weiterhin wurde, neben dem Gasseparator, die Sättigung des Elektrolyten über eine integrierte  $\text{CO}_2$ -Zuleitung durchgeführt. Das Kohlendioxid wurde über eine Gaszuleitung direkt aus der Flasche bezogen. Die Sättigung des Elektrolyten mit Kohlendioxid wurde über ein pH-Meter beobachtet und kontrolliert.

## A.2 Katalysatorentwicklung

### A.2.1 Materialien

Wie in Kapitel 1.5 und den entsprechenden Unterkapiteln behandelt wurde, gibt es bisher nur ein einziges Elektrodenmaterial, welches es ermöglicht, Methan und Ethylen in nachweisbar größeren Mengen zu synthetisieren. Daher wurde als Probenmaterial in der wässrigen Zelle Kupfer in verschiedenen Formen untersucht. Es wurde als reines Metallblech, als Wolle oder Modifizierungen dieser verwendet.

### A.2.2 Probenherstellung

Die verwendeten Kupferbleche wurden mit Hilfe einer Metallschere aus Grobblechen herausgetrennt und für die jeweils genutzte Zelle auf Maß geschnitten. Es wurden zwei Größen verwendet. In der kommerziellen Zelle wurden rechteckige Bleche mit  $0,5 \text{ cm}^2$  Elektrodenfläche und den Maßen  $2,5 \times 2 \text{ cm}$  genutzt, in der PEM-Zelle quadratische Bleche mit  $51,84 \text{ cm}^2$  Elektrodenfläche und  $72 \times 72 \text{ cm}$  Kantenlänge. Neben der Verwendung der unbehandelten Grobbleche wurden diese auch mit Hilfe von mechanischen und chemischen Verfahren abrasiv bearbeitet. Zum einen wurde mittels Polierpasten oder Schleifpapier die Elektrodenfläche bearbeitet, zum anderen wurden diese, unter Einsatz von konzentrierten Säuren, angeätzt und elektropoliert, oder es kam eine Kombination zur Anwendung. Die verwendeten Hilfsmittel und Chemikalien sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Methode	Produktname	Spezifikation	Parameter
Schleifen	Struers - Silicon Carbide 120 Waterproof	120 Körnung	Schleif-Intervall: 5min
	Struers - Silicon Carbide 320 Waterproof	320er Körnung	
	Struers - Silicon Carbide 2400 Waterproof	2400er Körnung	
	Struers - Silicon Carbide 4000 Waterproof	4000er Körnung	
Polieren	Buehler - Topol 2 - Polishing Alumina Suspension	Partikelgröße: $0,7 \mu\text{m}$	Polier-Intervall: 5min
	Buehler - Micropolish II	Partikelgröße: $0,3 \mu\text{m}$	
	Buehler - Master Prep - Polishing Suspension	Partikelgröße: $0,05 \mu\text{m}$	
Elektropolieren	Phosphorsäure	Konz.	2,1V vs. Ag/AgCl für 6min
	Essigsäure	Konz.	
	Schwefelsäure	Konz.	
	Phosphorsäure	Konz.	

Tabelle 7: Übersicht der möglichen Modifikationen der Kupferproben für die wässrig basierten Zellen

Dabei wurden beim Schleifen und Polieren immer alle in der Tabelle aufgeführten Körnungen



und Partikelgröße nacheinander durchgeführt. Die Probenmodifikation durch das Elektropolieren wurde immer in einem 3-Elektroden-Setup gegen eine Graphitelektrode gefahren. Die angelegten Potenzialstufen sind in der folgende Abbildung 47 zu sehen.

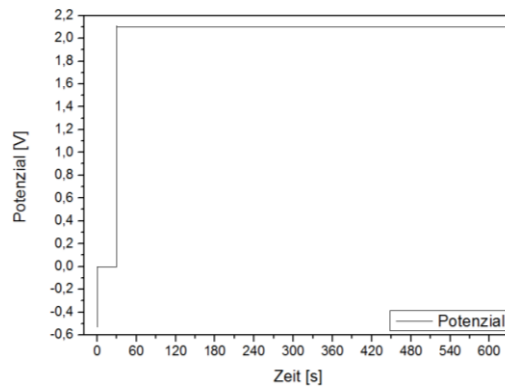


Abbildung 47: Potenzialverlauf des Elektropolierens - AE: Cu / GE: C / RE: Ag/AgCL

Anfangs wird die Elektrode gegen die Referenz für 30s auf 0V eingestellt, da im stromlosen Zustand die OCV bei -0,53V anliegt. Danach wird ein oxidatives Potenzial von 2,1V angelegt und dieses für 6min gehalten. Neben den Blechen aus unbehandeltem oder behandeltem Kupfer kam noch Kupferwolle (Marke: Ernst Haiss, Modell: Panther®-Kupferwolle) zum Einsatz. Damit die Wolle in die PEM-Zelle passt, wurde diese über folgenden, eigens dafür entwickelten, Stempel mit Negativform auf das Zellmaß gepresst (Abbildung 48).



Abbildung 48: Stempel für die Kupferwolle

Hierdurch konnte eine Grundfläche von  $51,84 \text{ cm}^2$  und somit die Einbaugröße für die PEM-Zelle erreicht werden. Die Höhe des Presslings wurde, durch jeweilige Erhöhung oder Erniedrigung der eingesetzten Wollmenge beim Pressvorgang auf 5mm eingestellt. Hierdurch konnte nach Einbau in den 4mm hohen Dichtrahmen der PEM-Zelle sowohl ein guter Kontakt zur Membran, als auch zur Graphitplatte gewährleistet werden. Die Wolle wurde, neben der unbehandelten Verwendung, auch modifiziert verwendet und untersucht. Im Vergleich zu den Blechen kamen hier jedoch nur die Modifikation des Elektropolierens (Tabelle 7) zum Einsatz.

## A.3 Charakterisierungen

### A.3.1 Röntgendiffraktogramme

Eine gute und etablierte Methode für Strukturaufklärungen von kristallinen Festkörpern ist die Röntgenbeugung. Bei dieser Methode kommt es zu Wechselwirkungen von Strahlung im Wellenlängenbereich des Röntgenlichts (10 bis 1000pm) mit den einzelnen Atomlagen der Kristalle oder genauer gesagt mit den Elektronenhüllen der Atomkerne. Ausbreitung und Beugung von Wellen können mit Hilfe des Huygens'schen Prinzip beschrieben werden. In kristallinen Materialien kommt es somit nur in regelmäßigem Abständen zu konstruktiven Interferenzen (Abbildung 49). Trifft eine Welle auf eine punktförmiges Streuzentrum (Abb.59 - 1.) kommt es zur Ausbildung einer kugelsymmetrisch abgestrahlten Teilwelle (Abb.59 - 2.). Mit fortschreitender eingestrahelter Welle werden an weiteren Atomkernen Teilwellen erzeugt (Abb.59 - 2./3./4.).

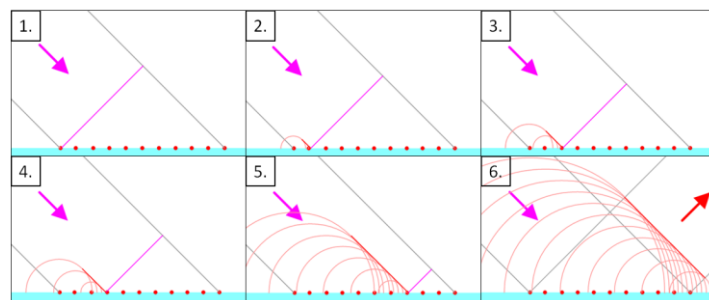


Abbildung 49: Ausbreitung von gebeugten Wellen nach dem Huygens'schen Prinzip [77]

Unterliegen die Atomkerne nun einer kristallinen Ordnung, werden in regelmäßigem Abstand Teilwellen ausgesendet, die eine gemeinsame Wellenfront bilden (konstruktive Interferenz, in Abb.59 5./6. rote Gerade). Abhängig vom Abstand der Atomkerne, bzw. der Atomlagen, kommt es somit bei jeder regelmäßigen Anordnung zur Ausbildung von gemeinsamen Wellenfronten. Durch Beugung der Röntgenstrahlen an Netzebenen tritt ein Gangunterschied (Phasenverschiebung der Welle, Strecke CD bzw. BC (Abbildung 50) bei den gebeugten Teilwellen auf. Dieser Gangunterschied ist abhängig vom Winkel  $\vartheta$  des eingestrahnten Röntgenlichts und vom Abstand der Netzebenen  $d$ . In regelmäßigen Anordnungen findet sich  $\vartheta$  an vielen Stellen im Kristallgitter wieder, so auch im Dreieck BCE bzw. DCE.

Hier lässt sich, mit Hilfe von trigonometrischen Sätzen, ein Zusammenhang zwischen Netzebenenabstand  $d$ , Winkel  $\vartheta$  und dem Gangunterschied identifizieren. Der insgesamt resultierende Gangunterschied entspricht der folgenden Gleichung mit dem Faktor zwei.

$$\sin(\vartheta) = \frac{\overline{BC}}{d} \Leftrightarrow \overline{BC} = d * \sin(\vartheta)$$

Ist nun der resultierende Gangunterschied gleich oder ein ganzzahliges Vielfaches der eingestrahnten Wellenlänge, benötigt die Strahlung genau eine Periode (oder ganzzahlige Vielfache der Periode), um die Strecke  $\overline{BC} + \overline{CD}$  zu passieren.

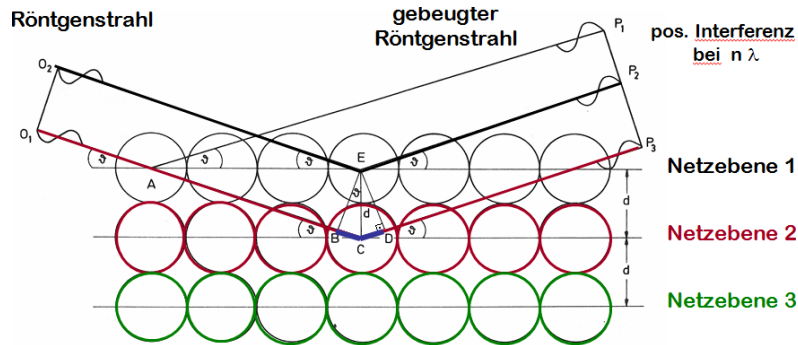


Abbildung 50: Röntgenbeugung nach Bragg [78]

Dadurch können die Wellen von Netzebene 1 und 2 konstruktiv interferieren und es kommt zu einem detektierbaren Reflex. Dieser Umstand lässt sich in der Bragg'schen Gleichung darstellen.

$$2 * d * \sin(\theta) = n * \lambda$$

Je nach eingestrahlem Winkel und Abstand der Netzebenen bzw. Atome des Kristallgitters kommt es zur Bildung von konstruktiven und destruktiven Wellen, die ein charakteristisches Beugungsmuster bilden. Der Winkel, bei dem sich konstruktive Wellen bilden, nennt man Bragg-Winkel und die Wellen werden als Reflexe bezeichnet. Anhand des Beugungsmusters und der Intensität der Reflexe der untersuchten Probe lassen sich durch einen röntgenologischen Datenbankvergleich die Probe einer Kristallstruktur und einer Zusammensetzung zuordnen. Zudem lässt sich, aus der Halbwertsbreite des Reflexes, die Partikelgröße bestimmen. Hierzu nutzt man die Scherrer-Gleichung, welche einen Zusammenhang zwischen Halbwertsbreite FWHM (Full Width Half Max), Wellenlänge des eingestrahnten Lichts  $\lambda$ , der

volumengemittelten Säulenlänge  $L$  und dem Bragg-Winkel erzeugt.

$$FWHM = \Delta(2\theta) = \frac{K * \lambda}{L * \cos(\theta_0)}$$

$K$  wird als Scherrer-Konstante bezeichnet und ist abhängig vom vorliegenden Kristallsystem (z.B. 0,9394 bei kubischen Systemen). Durch Umstellen der Gleichung kann man somit die Säulenlänge bestimmen, welche wiederum in die Partikelgröße umgerechnet werden kann.



Die durchgeführten XRD-Messungen wurden an einem PANalytical X'Pert Pro Röntgenpulverdiffraktometer des Arbeitskreises von Professor Hempelmann gemacht. Die partikulären Proben wurden dazu im Mörser gemahlen und auf die zugehörigen Edelstahlprobenträger des Diffraktometers flach aufgetragen. Die Gasdiffusionselektroden wurden mittels Knetmasse in entsprechenden Probenträgern justiert und mit einem Stempel horizontal ausgerichtet. Die Proben die aus Metallwolle oder Metallvlies bestanden, wurden ebenfalls in entsprechenden Probenhaltern horizontal ausgerichtet und vermessen. Die Röntgenquelle war  $CuK_{\alpha_1}$ -Strahlung der Wellenlänge 1,541 Å und der Messbereich erstreckte sich für  $2\theta$  von 10° bis 90°. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte sowohl mit der gerätespezifischen Software X'Pert HighScore Plus, als auch mit OriginPro 8.6G. Die Beugungsbilder wurden mittels der im Programm X'Pert HighScore Plus integrierten PDF-Datenbank identifiziert.

### A.3.2 REM/TEM/EDX

Um Aussage über die Morphologie der Oberflächen von Proben geben zu können, bieten sich bildgebende Verfahren an. Da diese in ihrem Auflösungsverfahren immer auf die Wellenlänge der genutzten Strahlung limitiert sind, muss man für eine hohe Auflösung bis in den atomaren Bereich, relativ energiereiche Strahlung nutzen. Eine sehr hohe Auflösung (bis zu 0,1nm) lässt sich durch die Verwendung eines Elektronenstrahls erreichen. Mit Hilfe eines Elektronenstrahls lassen sich verschiedene Informationen aus einer Probenoberfläche generieren. Hierzu die folgende Abbildung 51, die eine Anregungsbirne eines Elektronenstrahls zeigt. Durch die hohe Energie des Primärstrahls der Elektronen dringt dieser relativ weit in die Probe ein und regt verschiedene Prozesse an. Je tiefer der Anregungsbereich ist, desto energiereicher ist die daraus angeregte Strahlung bzw. Elektronen.

Da in der vorliegenden Arbeit die transmittierten Elektronen (TEM = Transmissions-elektronenmikroskopie), die Sekundärelektronen (REM = Rasterelektronenmikroskopie) und die energiedispersive Röntgenstrahlung (EDX) zu Analysezwecken genutzt wurden, werden auch nur diese Techniken etwas detaillierter erläutert.

In der Rasterelektronenmikroskopie werden die Sekundärelektronen (SE), die aus einer Probe geschlagen werden, zur Detektion genutzt. Hierzu wird ein Elektronenstrahl durch eine

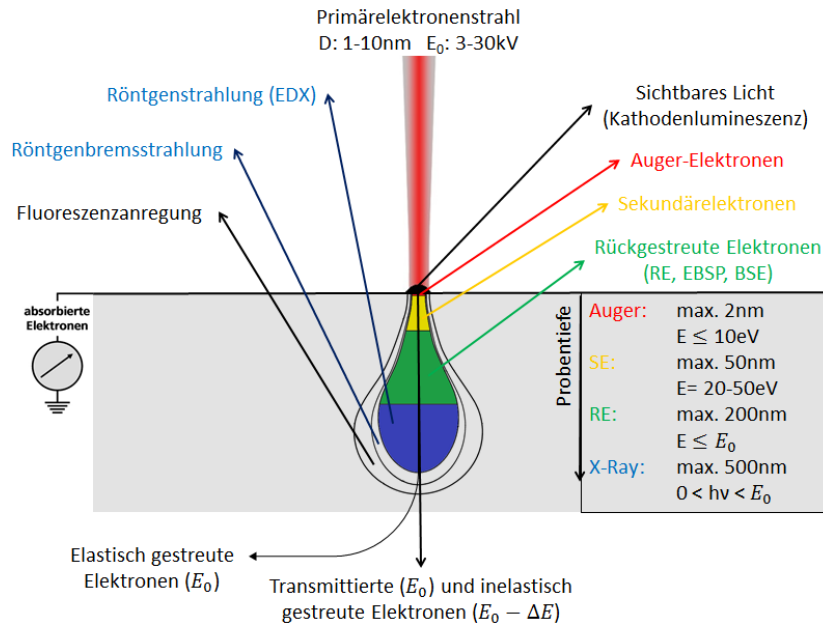


Abbildung 51: Anregungszone eines Elektronenstrahls

Glühemission eines Metalldrahts (meist Wolfram) erzeugt und durch eine Hochspannung (3-30kV) in Richtung der Probe beschleunigt. Durch entsprechende magnetische Linsen und Ablenkeinheiten wird der Elektronenstrahl dabei gleichgerichtet und fokussiert. Störende Einflüsse, wie z.B. durch Luftmoleküle werden vermieden, indem die komplette Apparatur unter Hochvakuum ( $10^{-5} - 10^{-8} \text{ mbar}$ ) gesetzt wird. Trifft dann der Strahl auf die Probenatome geben die Elektronen über elastische und inelastische Stöße Energie an die Atome bzw. deren Elektronen ab. Hierdurch emittieren die Atome aus deren äußeren Elektronenhüllen eigene Elektronen. Da nur relativ oberflächennahe SE genügend Energie haben, um wieder aus der Probe zum Detektor hin beschleunigt zu werden, ist diese Methode besonders gut geeignet, um topographische und morphologische Einblicke der Oberfläche zu erhalten. Je nach Neigungswinkel beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Oberfläche, entstehen mehr oder weniger SE. Viele Elektronen (Fläche in Richtung des  $e^-$ -Strahls) geben ein hohes Signal und werden im elektronischen Abbild in hell dargestellt, wenige (Fläche senkrechter zum  $e^-$ -Strahls) in dunkel. Somit ändert sich mit Topographie der Oberfläche das resultierende Signal und man kann durch Abrastern der Oberfläche in x,y-Richtung ein orts aufgelöstes Bild erhalten. Die durchgeführten REM-Aufnahmen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop der Marke Jeol - Typ JxA-840A Microscope durchgeführt. Als Messvorbereitung wurden die Proben mit einem leitfähigen Klebeband auf die gerätspezifischen Aluminiumträger montiert und über die Probenschleuse evakuiert. Danach wurden diese bei verschiedenen Auflösungen vermessen.

Eine weitere genutzte Messvariante ist die energiedispersive Röntgenanalyse, auch EDX oder Elementmapping genannt. Das Anregungsprinzip ist vergleichbar mit dem der REM, jedoch wird hier die energiereichere, charakteristische Röntgenstrahlung genutzt. Durch die Anregung mit Hilfe des Primärstrahls werden Elektronen auch auf höhere Schalen innerhalb des Atoms promoviert. Durch das Zurückfallen der Elektronen auf die kernnäheren Bahnen emittieren diese dann die charakteristische Röntgenstrahlung, wodurch die energiedispersive Zuordnung der Elemente erfolgen kann. Durch entsprechendes x,y-Abrastern der Oberfläche lässt sich wiederum eine topographische Karte eines Elements erstellen. Die untersuchten Proben wurden analog zu den REM-Messungen vorbereitet und am gleichen Gerät vermessen.

Als dritte Messmethode am Elektronenmikroskop wurde die TEM durchgeführt. Im Gegensatz zu REM und EDX werden hier transmittierte Elektronen untersucht. Daher gibt es hier auch Einschränkungen bezüglich der Probendicke (100nm max.). Der Elektronenstrahl, der durch die Probe hindurch geht, kann auf verschiedene Arten in Wechselwirkung mit dieser treten. Wenn die Elektronen nicht direkt hindurchgehen, kann es zu elastischen und inelastischen Streuungen kommen. Elastische Streuung findet an Atomkernen, inelastische an Elektronenwolken statt. Durch die elementspezifische Ablenkung von Teilen des Primärelektronenstrahls erhält man wiederum ein charakteristisches Bild am Detektor. Als Detektor wird in der Regel eine CCD-Kamera (Charge Couple Device) genutzt, welche über einen lichtempfindlichen Sensor den Elektronenstrahl in ein Kontrastbild umwandelt. Werden die gestreuten Elektronen abgefangen und man untersucht den resultierenden Primärstrahl, wird dies als Hellfeld-Analyse bezeichnet. Untersucht man die charakteristisch abgelenkten Elektronen, nennt man dies Dunkelfeld-Analyse. In dieser Arbeit wurden nur Hellfeld-Analysen durchgeführt. Zur Probenvorbereitung wurde ein Teil (ca. 0,5 - 1mg) des zu untersuchenden Stoffes in Isopropanol (ca. 2 - 3mL) dispergiert. Danach wurden die gerätespezifischen Probenträger durch die Dispersion gezogen und im Anschluss daran getrocknet. Die Probenträger bestehen aus einem Kupfernetz, auf welches eine Graphitschicht aufgesputtert wurde. Nach der Trocknung wurden die Netze in geeignete Probenhalter gespannt, über die Schleuse des Elektronenmikroskops evakuiert und danach vermessen. Das verwendete TEM war von der Marke Joel und trägt die Modellbezeichnung JEM2010 Microscope.

### A.3.3 GC

Eine der fundamentalen Analysetechniken dieser Arbeit war die Gaschromatographie (GC). Da das Edukt Kohlendioxid und ein Großteil der Produkte gasförmig sind, bot sich die Nutzung eines GC's zur qualitativen und quantitativen Analyse an.

#### A.3.3.1 Grundlagen

Die Chromatographie beruht auf dem Prinzip der Wechselwirkung der zu trennenden Analyten, mit einer stationären Phase einer Trennsäule, durch die die Analyten mittels einer mobilen Phase geleitet werden. Daher lässt sich die Chromatographie anhand der Art der stationären und mobilen Phase in verschiedene Unterbereiche einteilen [79].

Im Falle der Gaschromatographie zählt diese zur Adsorptions-Chromatographie mit fester stationärer Phase und gasförmiger mobiler Phase. Wechselwirkt ein Analyt stark mit der stationären Phase, wird dieser eine entsprechend höhere Retentionszeit (Zeit von Probenaufgabe bis Detektion) haben, wie ein Probenmolekül, das wenig mit der stationären Phase wechselwirkt. Hierbei herrscht immer ein Wechselspiel zwischen Probe, stationärer und mobiler Phase [79].

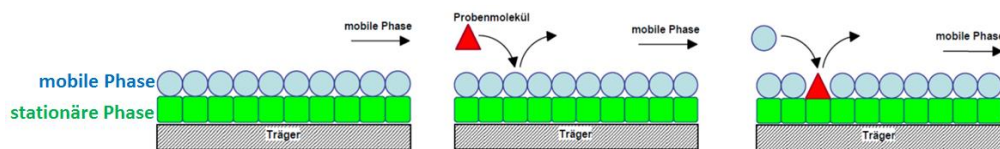


Abbildung 52: Wechselspiel der Probenmoleküle mit der stationären und der mobilen Phase [80]

Die Trennung beruht rein auf dem Prinzip von adsorptiven Wechselwirkungen der einzelnen Phasen. Nachdem die Analyten sich über die Länge der Säule voneinander getrennt haben, können diese mittels nachgeschaltetem Detektor registriert werden. Signale von eluierenden Analyten werden in der Chromatographie in der Regel als Peaks bezeichnet [79, 80].

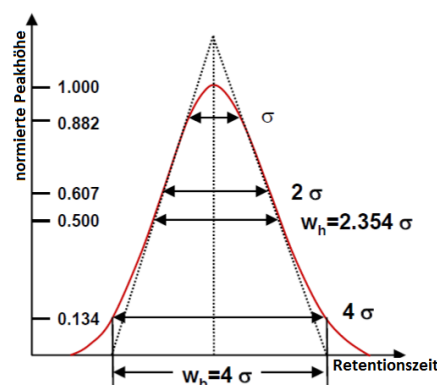


Abbildung 53: Varianz, Halbwertsbreite und Basisbreite eines Peaks [80]

Hierbei entspricht  $W_h$  der Halbwertsbreite,  $\sigma^2$  der Peakvarianz und  $W_b$  der Basisbreite des Peaks. Je geringer diese Breiten sind, desto schärfer sind die Peaks und desto besser ist die Trennung verlaufen. Hier haben auch Säulenlänge und Flussgeschwindigkeit der mobilen Phase sehr großen Einfluss, was über die van-Deemter-Gleichung beschrieben wird. Weitere peakspezifische Größen sind Retentionsfaktor  $k$ , Trennfaktor  $\alpha$  (Selektivität) und Asymmetriefaktor  $T$  (Tailing-, Fronting-Verhalten). Hier wird an weiterführende Literatur verwiesen [79, 80].

Betrachtet man sich den grundsätzlichen Aufbau eines Gaschromatographen, so besteht er aus insgesamt drei Teilen. Der Probenaufgabe, der Trennung innerhalb der Säulen und der Detektion. In folgender Abbildung einmal schematisch für einen Gaschromatographen dargestellt.

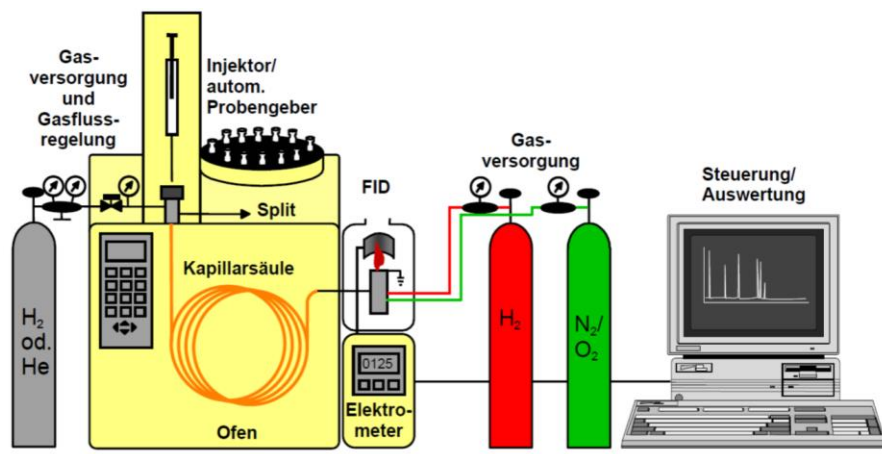


Abbildung 54: Schematische Abbildung eines Gaschromatographen [80]

Von der Probenaufgabe werden die Analyten mittels Trägergas (mobile Phase), meist Helium, auf die Säule (stationäre Phase) aufgegeben. In der Säule wechselwirken die Analyten mit der Säule und die Trennung erfolgt. Hierbei unterscheidet man zwischen zwei Arten von Säulen, je nach Aufbau der stationären Phase.

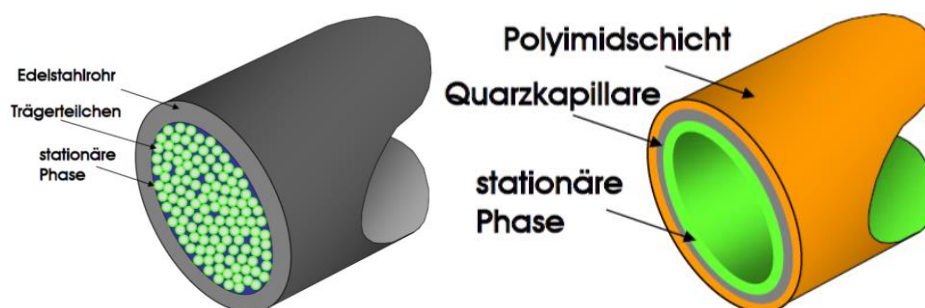


Abbildung 55: Links: Gepackte GC-Säulen - Rechts: Offene Kapillarsäule [80]

Zum einen gibt es offene Kapillarsäulen, die aus einer beschichteten Quarzkapillare zwischen

100-500 $\mu$ m Durchmesser bestehen, zum anderen gibt es gepackte Säulen mit Durchmessern zwischen 1-4mm, die mit beschichteten porösen Trägerteilchen gefüllt sind. Je nach Anwendungszweck bieten die verschiedenen Systeme Vor- und Nachteile. So bieten gepackte Säulen, durch die Trägerteilchen im Inneren, eine viel höhere Oberfläche für die stationäre Phase, wodurch eine gute Wechselwirkung mit den Analyten gegeben ist. Jedoch dürfen die Analyten nicht zu groß sein, sonst ist die Gefahr der Verblockung der Säule gegeben und man benötigt meist einen höheren Druck im System. Im Gegensatz dazu ist das Risiko der Verblockung bei Kapillarsäulen relativ gering, jedoch können chemisch ähnliche Analyten aufgrund der geringeren stationären Fläche und Durchflusszeit in vielen Fällen schlechter getrennt werden. Nutzt man eine Kapillarsäule lassen sich die Trennschritte relativ schnell durchführen, jedoch ist die gepackte Säule in der Herstellung und Regeneration kostengünstiger. Auf die in dieser Arbeit verwendeten Säulenkonfiguration wird in Kapitel A.3.3.3 eingegangen [79, 80].

Im weiteren Verlauf des GC-Systems schließt an die Säule die Probenanalyse an. Hier werden die getrennten Analyten an einem Detektor vermessen und mittels Software ausgewertet. Je nach Anwendungszweck und Leistungsfähigkeit gibt es verschiedene Detektoren, z.B. Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), thermoionische Detektoren (NPD), Flammenionisationsdetektor (FID), Elektroneneinfangdetektor (ECD) oder Quadrupol-Massenspektrometer (Q-MSD). Die in dieser Arbeit verwendeten Detektoren werden in Kapitel A.3.3.2 genauer erläutert [79, 80].

#### A.3.3.2 Detektoren GC

Hier werde ich nun die verwendeten Detektoren des GC-Systems erläutern. Es kamen zwei Detektoren parallel zum Einsatz. Ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und ein Pulsed-Discharge-Detektor (PDD).

Der WLD ist ein relativ unspezifischer, nicht destruktiver Sensor, da er alle Substanzen detektieren kann und diese nicht umwandelt, sondern nur eine physikochemische Eigenschaft derer misst. Diese Eigenschaft ist die Wärmeleitfähigkeit. Aufgebaut ist der Sensor aus einer Mess- und einer Referenzzelle, in denen jeweils eine beheizte Drahtspirale integriert ist. Diese sind über eine Wheatstone'sche Brücke miteinander verbunden und messen permanent den elektrischen Widerstand. Da Widerstände linear von der Umgebungstemperatur abhängig

sind, ändern sich diese bei einer Temperaturänderung, gelangen nun Analyten in die Messzelle, ändert sich die Wärmeleitfähigkeit und somit der elektrische Widerstand.

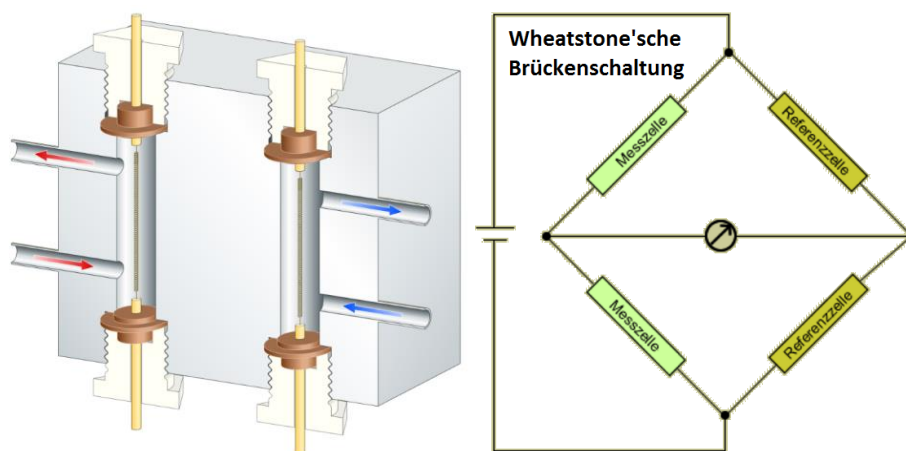


Abbildung 56: Links: Mess- und Referenzzelle WLD - Rechts: Wheatstone'sche Brücke [81]

Sinkt die Leitfähigkeit, erhöht sich der Widerstand durch den Wärmestau, steigt die Leitfähigkeit, erniedrigt sich der Widerstand. Durch die Differenzmessung beider Zellen lassen sich somit diese Änderungen als elektrisches Signal darstellen und zur Analyse von Analyten nutzen. Der WLD besitzt je nach Bauart und Hersteller Nachweisgrenzen bis zu 500  $\frac{pg}{mL}$  was einem mittleren ppb-Bereich (ppb = Parts per Billion) entspricht. Sein linearer Messbereich, der Bereich in dem er direkt proportional zur Konzentration ist, liegt bei  $10^6$  Größenordnungen, wodurch er in einem weiten Konzentrationsfenster eingesetzt werden kann. Aufsummiert ist der WLD universell einsetzbar, bietet auf den linearen Messbereich bezogen, einen breiten Anwendungsbereich, hat aber Nachteile in der Empfindlichkeit. Im Falle unserer Anlage wurden nach Umbauphase II beide Zellen des WLD's zu Analyse Zwecken genutzt. Hierzu wurde die Polarität der Referenzseite gewechselt, wodurch Analyten hier ein negatives Signal verursachen [79, 82].

Der Pulsed-Discharge-Detektor gehört zur Klasse der Entladungsdetektoren. Er lässt sich über zwei verschiedene Modi fahren, zum einen im Elektronen-Einfang-Modus (ECD), zum anderen im Photoionisationsmodus (PID). Da der benutzte PDD im Ionisationsmodus betrieben wurde, wird auch nur dieser detaillierter beschrieben. In Abbildung 57 ist der schematische Aufbau gezeigt. Der Detektor arbeitet als universeller, nicht destruktiver Sensor. Das Funktionsprinzip beruht auf einer gemessenen Stromänderung an der Kollektorelektrode. Durch die stabile, gepulste Gleichstromentladung des Heliums werden Photonen generiert, die die Analyten sanft ionisieren. Durch die Ionisierung lassen sich die Analytmoleküle durch ein

elektrisches Feld zwischen Bias- und Kollektorelektrode in Richtung der Kollektorelektrode beschleunigen, wo die Ionen eine Änderung des anliegenden Stromes implizieren.

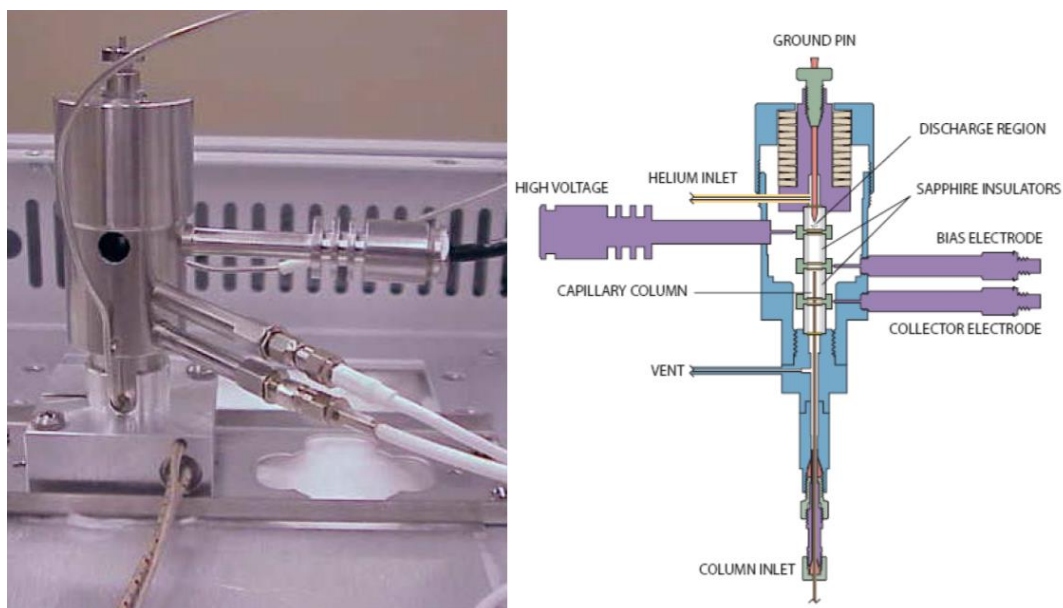


Abbildung 57: Pulsed-Discharge-Detektor im He-Photoionisationsmodus [83]

Diese Änderung ist proportional zur Konzentration und wird als Analysesignal genutzt. Im Vergleich zum WLD hat der PDD eine niedrigere Nachweisgrenze, dafür aber einen kleineren linearen Bereich, wodurch er oft an das obere Konzentrationslimit stößt [79, 83].

Zum Abschluss des Unterkapitels zu Detektoren in der Gaschromatographie noch eine übersichtliche Tabelle mit charakteristischen Eigenschaften häufig genutzter Detektoren.

Detektor	Kurzform	Spezifisch für	Nachweisgrenze [ $\frac{pg}{mL}$ ]	Linearer Bereich [Massen- bzw. Konzentrationseinheiten]
Wärmeleitfähigkeitsdetektor	WLD	Universell	500	$1 \cdot 10^6$
Flammenionisationsdetektor	FID	Oxidierbare Kohlenstoffverbindungen	3-5	$1 \cdot 10^7$
Elektroneneinfang-Detektor	ECD	Halogenhaltige Verbindungen	0,05-1	$1 \cdot 10^4$
Thermoionische Detektor	NPD / FID-NP	N-haltige Verbindungen	0,01-0,3	$1 \cdot 10^4$
		P-haltige Verbindungen	1	$1 \cdot 10^4$
Pulsed-Discharge-Detektor	PDD-ECD-Modus	Halogenhaltige Verbindungen	0,001-1	$5 \cdot 10^4$
	PDD-PID-Modus	Universell	30	$5 \cdot 10^4$

Tabelle 8: Vergleich gängiger Detektoren in der Gaschromatographie [82, 83]

Die Betriebs- und Regenerationstemperaturen der Detektoren können Tabelle 10 entnommen werden.



### A.3.3.3 Umbau und Setup GC

Für die qualitative und quantitative Analyse der Produktgase aus der wässrigen Elektrolysezelle, wurden diese über eine Gasmaus gesammelt und in das GC injiziert. Das bestehende System des im Arbeitskreis vorhandenen Gaschromatographen musste durch entsprechende Säulen, Umschaltventile und Verkabelungen modifiziert werden, da es für dieses Analysengemisch nicht ausgelegt war (WLD, PDD, siehe Kapitel A.3.3.2). Es handelte sich um einen Gaschromatographen der Marke Shimadzu mit der Modellbezeichnung GC-2014. Dieser wurde in zwei Umbauphasen für die benötigten Zwecke modifiziert.



Abbildung 58: Genutzter Gaschromatograph, Säulenofen (zweiter Umbau) und Umschaltventile (zweiter Umbau)

Als Träger- und Detektorgas wurde Helium genutzt. Die zu trennenden Bestandteile waren  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2$ , Luft- $\text{O}_2$ , Luft- $\text{N}_2$ , sowie eventuell auftretende höherwertige Kohlenwasserstoffe und  $\text{H}_2\text{O}$ . Es wurden zwei gepackte Säulen mit unterschiedlichen Polaritäten verwendet. Diese waren einmal eine Porapak<sup>®</sup> Q mit 80/100 Mesh und einer mittleren spezifischen Oberfläche von  $550 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$  und zum anderen eine Porapak<sup>®</sup> N mit 80/100 Mesh und einer mittleren spezifischen Oberfläche von  $300 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ . In beiden Fällen handelt es sich um quervernetzte Co-Polymere auf Divinylbenzolbasis. In der Q-Serie ist das Co-Polymer Ethylvinylbenzol, wodurch diese leicht polare Eigenschaften hat.

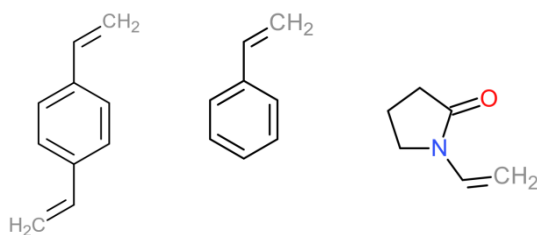


Abbildung 59: Monomere der Säulenmaterialien - Links: Divinylbenzol - Mitte: Vinylbenzol - Rechts: Vinylpyrrolidon

In der N-Serie ist Vinylpyrrolidon als Co-Polymer hinzugefügt, wodurch diese stark polar ist.

Durch die Verwendung von zwei Säulen mit verschiedenen Polaritäten konnte das komplette Produktspektrum aufgetrennt werden. Auf der Porapak<sup>®</sup> N wurde H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO vom Rest der Analyten getrennt. Auf der Porapak<sup>®</sup> Q haben H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, und CO dieselben Retentionszeiten, CH<sub>4</sub> kommt etwas später, jedoch sind hier meist die Signalpeaks nicht ausreichend basisliniengetrennt. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> kann hier sauber von CO<sub>2</sub> und dem Rest getrennt werden und es ist möglich, dass höherwertige Kohlenwasserstoffe ebenfalls isoliert werden. Folgende Tabelle fasst die Säulendaten nochmals übersichtlich zusammen.

Säulenname	Monomere	Polarität	Packung	Spezifische Oberfläche [ $\frac{m^2}{g}$ ]	Säulenlänge [m]	Säulendicke [mm]	Auftrennung von
Porapak <sup>®</sup> Q	Polydivinyl-co-Vinylbezol	Schwach polar	80/100	550	3	2	(CH <sub>4</sub> ), C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , höherwertige KW
Porapak <sup>®</sup> N	Polydivinyl-co-Vinylpyrrolidon	Stark polar	80/100	300	3	2	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO

Tabelle 9: Parameter und Trennleistung der verwendeten Säulen

Da Wasser erfahrungsgemäß bei der Detektion am PDD als Störsubstanz fungiert, wurde dies durch eine intelligente Ventilsteuerung versucht vermieden. Als zusätzliche Sicherheits-einrichtung wurde noch ein Molsieb (5Å) direkt vor dem Detektor angebracht. In der ersten Umbauphase wurden nur eine Säule und ein Umschaltventil genutzt. Die Versorgung der Säulen und Detektoren mit Trägergas wurde über ein 10-Port-Umschaltventil (Marke: Valco Instruments, Modell: 10-Pot-2-Pos-valve) geregelt. Dies wurde wie folgt belegt

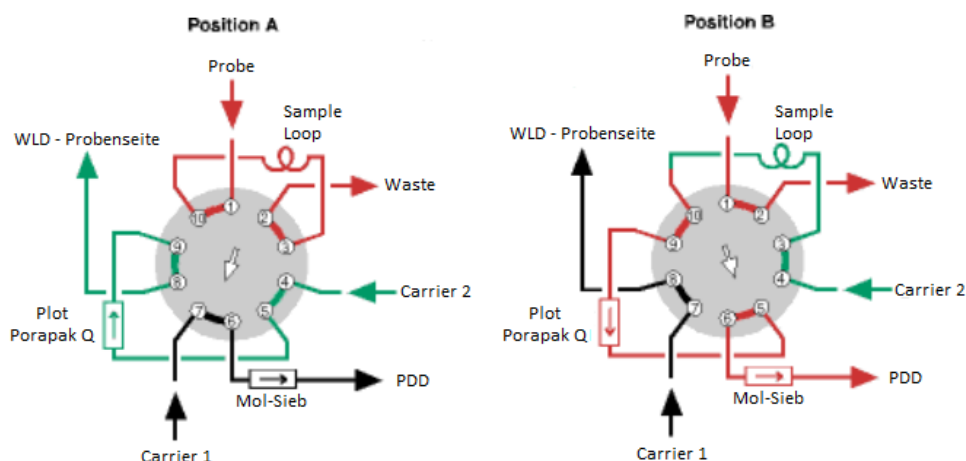


Abbildung 60: Ventilbelegungen des 10- und des 6-Port-umschaltventils am GC

und konnte über zwei Positionen mittels Software angesteuert werden. Die Carrier-Gase waren Helium. In Position A wurde der Probengasstrom über die Probenschleife geleitet, welche ein definiertes Volumen von 50  $\mu$ L hat. Zur Injizierung der Proben wurden gasdichte Hamilton<sup>®</sup>-Spritzen in entsprechenden Größen verwendet. Während der Injizierung wurde nach einer Spülzeit von wenigen Sekunden das Ventil manuell auf Position B umgeschaltet.

Hierdurch wurde die Probenschleife an den Carrier-Gasstrom angeschlossen und die Probe kam auf die Säule Q, weiter in Richtung des Molsiebs und zum PD-Detektor. Da nicht alle Analyten in der Lage sind das Molsieb zu passieren, wurde nach einer empirisch ermittelten Ventilumschaltzeit (VUZ, siehe Kapitel C.5.1) wieder auf Position A gewechselt. Dadurch wurde Säule Q in entgegengesetzter Richtung mit Helium versorgt und die Analyten wider in Richtung des WLD's gespült. Hier konnten diese dann analysiert werden. Es stellte sich aber schnell heraus, dass die Produkte am WLD, durch das reversible Durchlaufen der Säule Q, unzureichend basisliniengetreunt waren.

Es wurde eine zweite Umbauphase des GC's durchgeführt. Um die bestmögliche Ventilsteuerung zu gewährleisten, wurden nun ein zusätzliches Umschaltventil mit sechs Anschlüssen (Marke: Valco, Modell: 6-Pot-2-Pos-valve) verbaut. Folgende Abbildung 61 zeigt schematisch die daran angeschlossenen Leitungen in beiden Positionen des Ventils. Des Weiteren war weiter oben in Abbildung 58 bereits ein Bild der Ventile und das Innenleben des Säulenofens zu sehen. Im 10-Port-Ventil wurde in Position A der Probenstrom über die Probenschleife zum 6-Port-Ventil und über dessen Probenschleife in die Abluft geleitet.

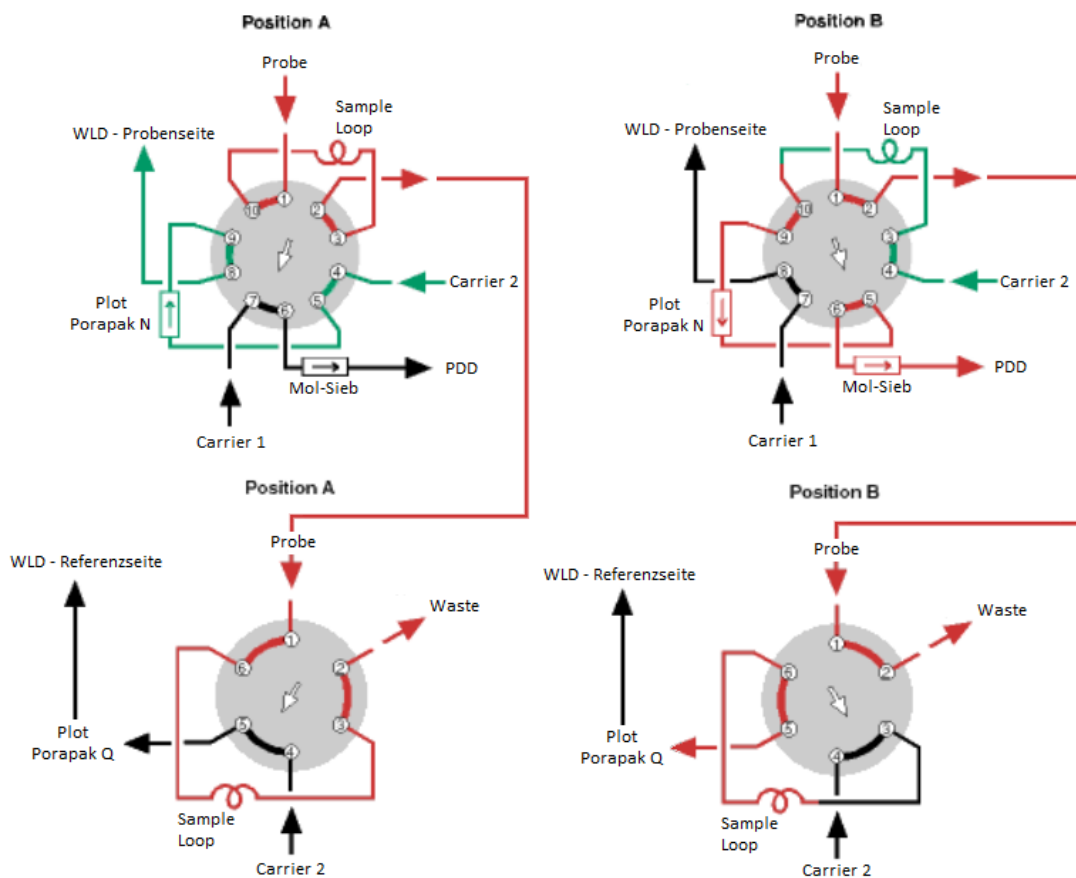


Abbildung 61: Ventilbelegungen des 10- und des 6-Port-umschaltventils am GC

Während der Probeninjizierung schaltete man wahlweise das 10er oder das 6er Ventil auf Position B und gab die Probe auf die Säulen auf. Am 10er Ventil geht die Probe über die Porapak<sup>®</sup> N, weiter zum Molsieb und zum PDD. Auch hier wurde, gezwungen durch das unvermeidbare Molsieb, vor dem empfindlichen PD-Detektor, nach einer empirisch ermittelten VUZ wieder auf Position A geschaltet, um die restlichen Analyten zum WLD zu leiten. Da, wie zu erwarten, die Trennung durch den reversiblen Durchgang der Säule gemindert wurde, konnten die Analyten zwar an der Probenseite des WLD (siehe Kapitel A.3.3.2) detektiert, aber nicht zur Auswertung herangezogen werden. Dies wurde über das 6-Port-Ventil ermöglicht. Zeitversetzt wurde hier auf Position B umgeschaltet und die Probenschleife auf die Säule Porapak<sup>®</sup> Q gelegt und mittels Helium-Carrier auf die Referenzseite des WL-Detektors geschickt. Hierdurch konnten alle Analyten in ausreichendem Maße getrennt und detektiert werden.

Die Temperaturen der Komponenten des GC's, während den Messungen, kann der folgenden Tabelle entnommen werden.

Komponente	beinhaltet	Temperatur [°C]	Konditionierung bei [°C]	Regenerationsintervall
Alu-Ventilkasten	Ventilumgebung	60	---	---
Umschaltventile	10-Port-Ventil inkl. Probenschleife	150	---	---
	6-Port-Ventil inkl. Probenschleife	150	---	---
Säulenofen	Porapak <sup>®</sup> N	60	190	Zwischen jeder Messung
	Porapak <sup>®</sup> Q			
	Molsieb			
Detektoren	PDD	250	320	Zwischen jeder Messung
	WLD	200	---	---

Tabelle 10: Temperaturparameter der Komponenten des Gaschromatographen im Betrieb und bei Regeneration

### A.3.4 Strom-Spannungs-Kennlinien

Zur Untersuchung der Strom-Spannungs-Charakteristika wurden vereinzelt Proben über eine 3-Elektoden-Schaltung am Potentiostaten untersucht. Bei dem Potentiostaten wurde ein BioLogic VMP2, kombiniert mit der Software EC-Lab, genutzt. Als Referenzelektrode wurde in der Regel eine Ag/AgCl-Elektrode verwendet. Die Gegenelektrode bestand aus Platin.

## Teil B: Gasförmige Zelle zur elektrochemischen CO<sub>2</sub>-Reduktion

### B.1 Aufbau gasförmige Anlage für Elektrochemische CO<sub>2</sub>-Reduktion

#### B.1.1 Aufbau Anlage

Zur Testung der Katalysatoren in einer gasförmig betriebenen Elektrolysezelle, wurde ein entsprechender Messstand benötigt. Dieser sollte folgende Aufgaben erfüllen: Gasversorgung, Befeuchtung, Thermostatisierung, Elektrolyse, Gastrennung und Analyse. Darüber hinaus sollte es möglich sein, die Produktgase in-Line messen zu können, also die direkte Kopplung mit dem Gaschromatographen und die Befeuchtung der Membran der Zelle (siehe Kapitel B.1.2) sollten ebenfalls integriert sein. Hierzu wurde folgender Anlagenaufbau skizziert.

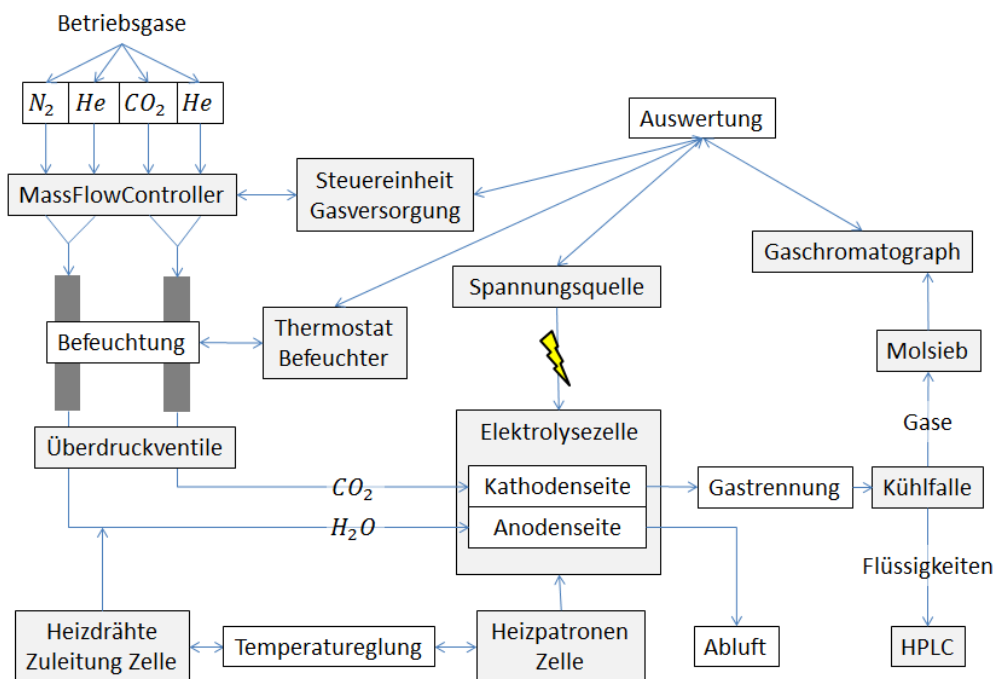


Abbildung 62: Skizze des gasförmig betriebenen Elektrolyseteststandes

Die Elektrolysezelle sollte kathodenseitig mit Kohlendioxid und anodenseitig mit Wasserdampf versorgt werden. Die produzierten, leichtflüchtigen Gase sollten, zur leichteren Verarbeitung im Gaschromatographen, über eine Kühlfalle von den wässrigen Komponenten getrennt werden. Zur Einstellung und Variation der Befeuchtung sollte eine Thermostat den Taupunkt im Gasstrom entsprechend regeln und sowohl Zelle, als auch die Zuleitungen, sollten temperaturgeregelt sein.

Die Gasversorgung wurde über insgesamt drei Gasflaschen und die im Gebäude installierten Hausleitungen realisiert. Dabei kamen Helium aus zwei Gasflaschen (Reinheit: 5.0, 200bar,



50L), Kohlendioxid ebenfalls über eine Gasflasche (Reinheit: 2.5, 49,5bar, 30kg) und Stickstoff aus der hausinternen Leitung.

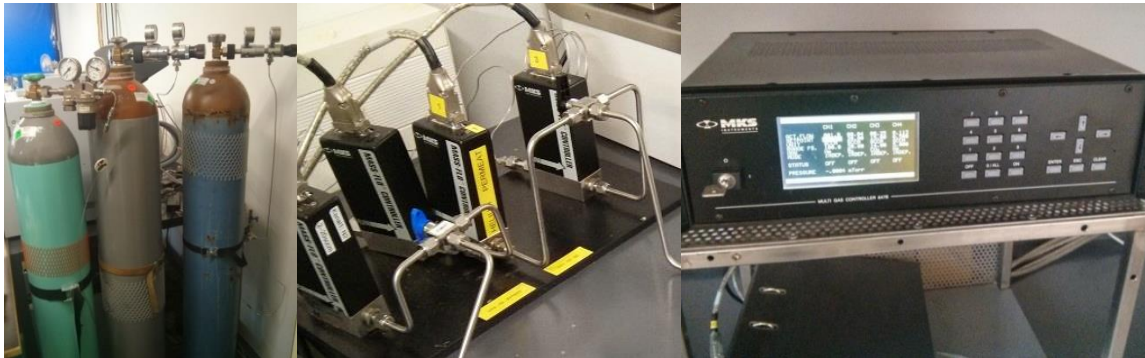


Abbildung 63: Gasversorgung der Anlage über Gasflaschen, MassFlowController und Steuereinheit

Entsprechende Reduzierventile wurden verbaut und Zuleitungen zu den MFC's gelegt. Es wurden vier MFC (Marke: MKS Instruments, Modell: 1179A) verbaut, welche an die Betriebsgase angeschlossen wurden. Die Steuerung wurde von einem zugehörigen Multi-Gas-Controller (Marke: MKS Instruments, Modell: 647B) übernommen und konnte je nach MFC zwischen 0 und 5000  $\frac{mL}{min}$  frei reguliert werden. Im Anschluss an die MFC's wurden die Eduktgase, über Edelstahlrohre, durch mit Wasser gefüllte Dreihalskolben geleitet. Diese wurden über Heizpilze (Marke: Horst, Modell: HN2) auf Siedetemperatur des Wassers erwärmt und sättigten somit den Gasstrom mit Wasserdampf.



Abbildung 64: Dreihalskolben zur Befeuchtung des Gases mit integrieren Temperaturregler

Die Heizpilze der Dreihalskolben wurden über leistungsgesteuerte Zweipunkttemperaturregler (Marke: Messner, Modell: Tempat-D), mit im Kolben integrierten Thermofühlern (Typ: NiCr-Ni), geregelt. Senkrecht daran angeschlossen, befand sich die Taupunktanlage. Diese bestand aus einem Kälteumwälzthermostaten (Marke: Julabo, Modell: F34-MD), der den äußeren Mantel des doppelwandigen Edelstahlzylinders auf die gewünschte Temperatur kühlte. Je nach eingestelltem Taupunkt wurde somit, den zuvor mit Wasserdampf gesättigten

Eduktgasen, ein definierter Teil Wasser wieder auskondensiert, wodurch der Gehalt an Feuchtigkeit exakt eingestellt werden konnte.



Abbildung 65: Taupunktanlage mit Kälteumwälzthermostat und Heizpilzen

Am oberen Zylinderausgang heizten zwei, über Temperaturregler (Marke: Messner, Modell: Tempat-D) gesteuerte Heizpilze (Marke: Horst, Modell: HG), das Eduktgas wieder auf die gewünschte Temperatur. Als Sicherheitseinrichtung wurde, über die Entlüftung der Taupunktanlage, pro Zylinderseite ein Überdruckventil installiert. Im Anschluss an die Taupunktanlage wurden die Eduktgase über weitere Edelstahlrohre zur Elektrolysezelle geführt, wo diese umgesetzt wurden. Die benötigte Spannung für die Reaktion wurde über ein entsprechend dimensioniertes Netzteil (Marke: Kepco, Modell: BOP-400W) bereitgestellt.

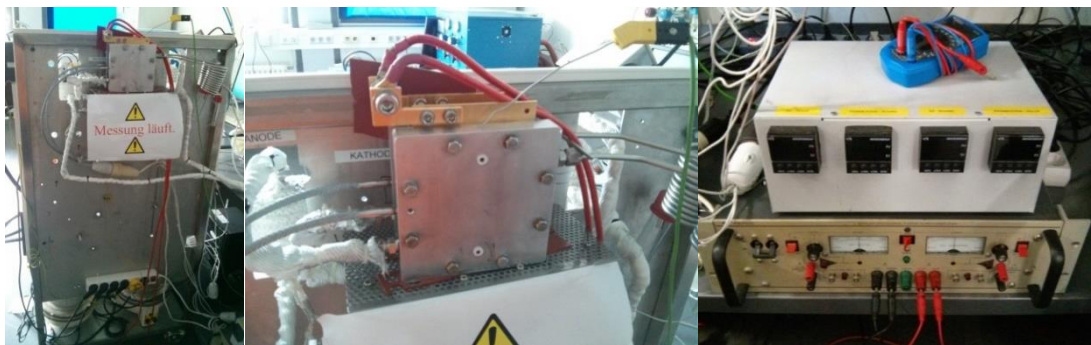


Abbildung 66: Elektrolysezelle mit beheizten Zuleitungen und Spannungsquelle

Aufgrund der ungenauen Skala des Netzteils, wurde diese über ein parallel geschaltetes Multimeter (Marke: Voltcraft, Modell: VC160) überprüft und auf dem gewünschten Wert justiert. Um den Feuchtigkeitsgrad und die Temperatur zwischen Befeuchtung und Zelle konstant zu halten, wurden diese Rohrleitungen von außen mit Heizdrähten umwickelt. Zusätzlich wurde die Zelle selbst mit Heizpatronen auf Temperatur gehalten. Die Steuerung der Heizdrähte wurde über selbstoptimierende Temperatur- und Prozessregler (Marke: Omega Micromega, Modell: CN77000) realisiert. Aufbau und Funktionsprinzip der Elektrolysezelle wird in Kapitel B.1.2 besprochen. An die Elektrolysezelle wurde die Kühlfalle, aus gewickelten Edelstahlrohren und einem Auffangbehälter für die kondensierte Phase, gehängt.

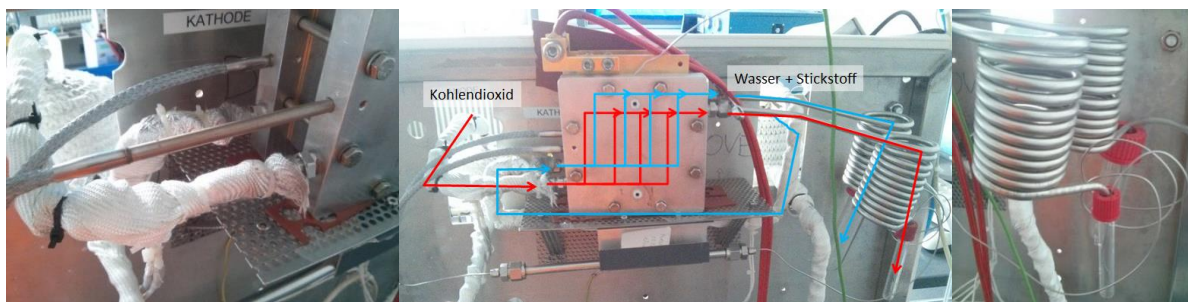


Abbildung 67: Elektrolysezelle mit Heizpatronen, Flusslauf und Kühlfalle

Die Produktgase wurden danach durch ein Molsieb ( $10\text{\AA}$ ) geleitet, um möglichst viel Wasser zurück zu halten. Anschließend an das Molsieb, wurden die Gase dem Gaschromatographen, über die entsprechenden Probenschleifen und Umschaltventile (siehe Kapitel A.3.4.3), zugeführt. Durch den direkten Anschluss der Kathodenseite an das GC, war man dadurch in der Lage, zu verschiedenen Zeitpunkten der Messung eine Analyse des Produktstromes zu machen.

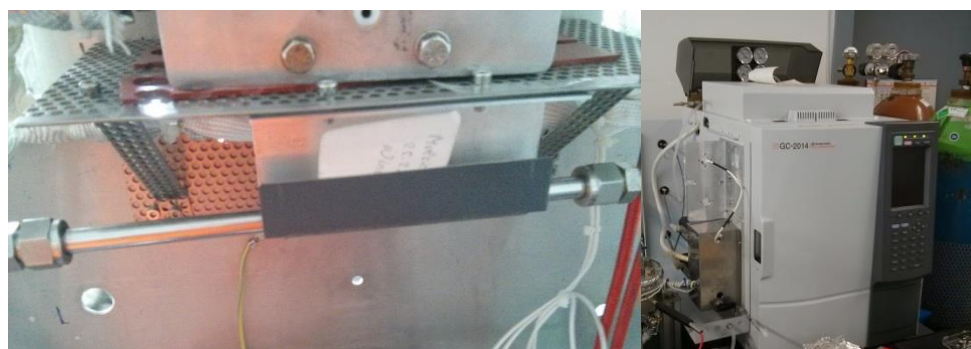


Abbildung 68: Molsieb nach der Kühlfalle der Kathodenseite und Gaschromatograph

Die Betriebsüberdrücke der Gasflaschen wurde an den Reduzierventilen wie folgt eingestellt: Helium (Carrier GC): 5bar, Helium (MFC): 2bar, Kohlendioxid (MFC): 1,5bar und Stickstoff aus der Hausleitung (MFC): 5bar. Über die MFC's wurden die Flussraten der Eduktgase bei den Messungen zwischen 0 und  $20 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$  variiert. Die Temperaturregler der Heizpilze der Dreihalskolben wurden zwischen  $80^{\circ}\text{--}100^{\circ}\text{C}$  eingestellt. Über den Thermostaten der Taupunktanlage wurde, durch Variation der Temperatur zwischen  $50^{\circ}\text{--}90^{\circ}\text{C}$ , die Feuchtigkeit der Eduktgase bei den Messungen verändert. Die oberen Heizpilze und Heizdrähte der Rohrleitungen vom Befeuchter zur Zelle, wurden der Zelltemperatur angepasst und lagen zwischen  $70\text{--}100^{\circ}\text{C}$ . Die Kühlfalle wurde bei Umgebungstemperaturen zwischen  $20^{\circ}\text{--}35^{\circ}\text{C}$  luftgekühlt. Die Betriebstemperaturen des Gaschromatographen können Tabelle 10 entnommen werden. Die komplette Anlage wurde vor einer Messung einer neu verbauten Probe, über Nacht anodenseitig mit Stickstoff und kathodenseitig mit Helium gespült. Thermostat des Befeuchters und die Dreihalskolben wurden nach jeder Messung wieder auf die



Maximalfüllstände mit Wasser aufgefüllt. Das zusätzliche Molsieb, außerhalb des Gaschromatographen, im Anschluss an die Kathodenseite der Kühlfalle, wurde einmal im Monat mit frischem, trockenem Molsieb befüllt. Die Überdruckventile wurden ebenfalls einmal im Monat auf ihre Funktion hin überprüft. Weitere Informationen zu Zelldesign und Probenherstellung finden sie in den folgenden Kapiteln.

### B.1.2 Zelldesign und -aufbau

In Anlehnung an die Brennstoffzellentechnik, sollte eine gasförmig belieferte Zelle für die Elektrolyse von  $\text{CO}_2$  entwickelt werden. Die beiden Elektrodenräume wurden über Gasdiffusionselektroden getrennt und die Verteilung der Gase in der Zelle wurde jeweils mittels eines Flow Fields bewerkstelligt. Hierzu wurde folgende Zelle ausgearbeitet (Abbildung 69).

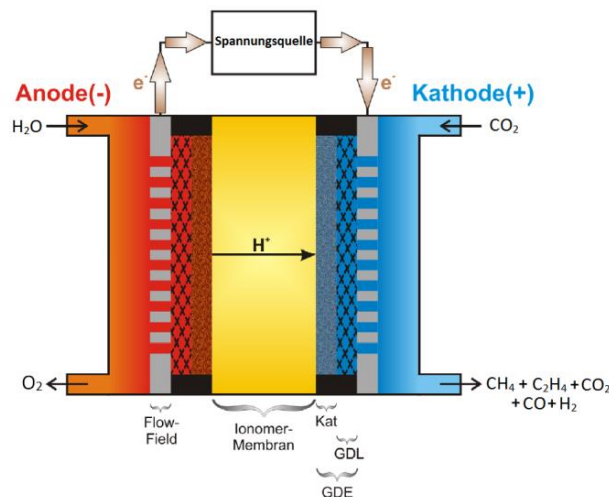


Abbildung 69: Schematischer Aufbau der PEM-Dampfelektrolysezelle zur  $\text{CO}_2$ -Reduktion

In der nächsten Abbildung ist eine Explosionszeichnung der Zelle zu sehen.

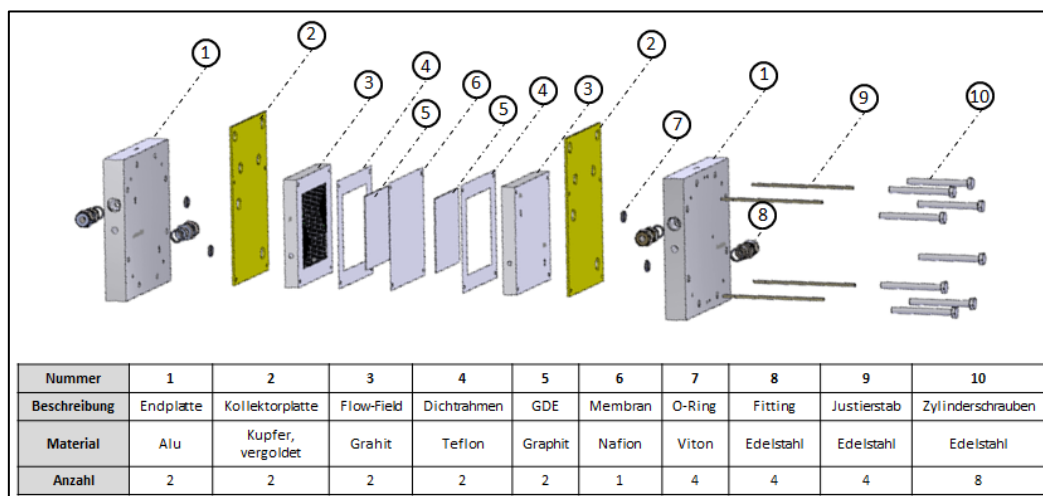


Abbildung 70: Explosionszeichnung der PEM-Dampfelektrolysezelle zur  $\text{CO}_2$ -Reduktion

Die Zellgröße wurde, wie auch schon die PEM-Durchflusszelle, auf eine Elektrodenfläche von  $51,84 \text{ cm}^2$  ausgelegt. Die Maße von Kollektorplatten, Endplatten und Dichtrahmen entsprechen ebenfalls denen der wässrigen Zelle (Abbildung 232). Die technischen Zeichnungen der Flow Fields sind dem Anhang beigelegt. Die Endplatten wurden aus Aluminium mittels einer CNC-Fräse gefertigt. Die Kollektorplatten wurden, analog zur wässrigen Zelle, mittels einer CNC-Fräse, aus Kupferplatten gefertigt und im Anschluss durch eine externe Firma der Metallveredelungsbranche vergoldet. Wiederum mit 24 Karat Gold, welches einer Schichtdicke von  $5\mu\text{m}$  entspricht. Zusätzlich wurden diese nach Vergoldung einseitig, zu den Endplatten hin, mit einer thermostabilen Schutzschicht (Material: faserverstärkte Teflonfolie) in einer Heißpresse versiegelt und die Bohrungen für die Gaszu- und Gasabfuhr wurde mit O-Ringen ( $d = 2,5\text{mm}$ ) abgedichtet.



Abbildung 71: End-, vergoldete Kollektorplatten und Flow Field der PEM-Dampfelektrolyse

Die Flow Fields wurden, ebenfalls mit Hilfe der CNC-Fräse, aus einem Graphitblock generiert. Der verwendete Block bestand aus Graphit, welches in ein Phenolharz eingemischt wurde. Auf das Flow Field wurde ein Dichtrahmen aus Teflon gelegt. Dieser soll zwischen Membran und Flow Field die Zelle gasdicht machen. Der Rahmen wurde mittels Skalpell auf Maß geschnitten und hatte eine Dicke von 1mm. Zwischen die beiden Teflondichtrahmen wurde die GDE positioniert, deren Herstellung und Aufbau in Kapitel B.2 behandelt werden.

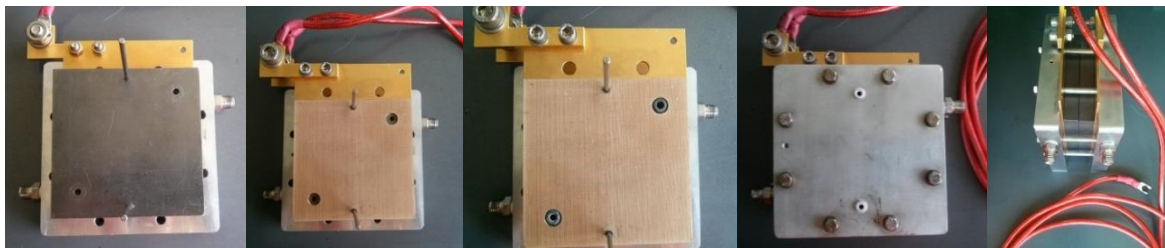


Abbildung 72: GDE, Flow Field und Kollektorplatte inkl. O-Ringen

Die Zelle wurde mit 8 Zylinderschrauben ( $5 \times 70\text{mm}$ ) gleichmäßig bei einem Drehmoment von 3-4 Nm verschraubt. Die Zelle wurde über zwei Heizpatronen thermostatisiert und über ein Netzteil mit Spannung versorgt (siehe Kapitel B.1.1).

## B.2 Katalysatorentwicklung

Die Katalysatoren für die PEM-Dampfelektrolysezelle wurden über drei Routen hergestellt. Dabei wurde über verschiedene Ansätze versucht, die Katalysatorpartikel in die elektrochemisch aktive Schicht der Gasdiffusionselektrodeneinheit (Membran electrode assembly, MEA) zu integrieren. In der Regel wurde eine Graphittinte erzeugt und diese mit den Gasdiffusionselektroden aus Graphit und einer ionenleitenden Membran unter Druck und Temperatur zu einer GDE-Einheit heißverpresst. Hierdurch erreichte man bei der Elektrolyse einen guten 3-Phasen-Kontakt aus Stromableitung, Katalysator und Eduktgas.

### B.2.1 Tintenherstellung

Zur Erzeugung einer Gasdiffusionselektrode (GDE) benötigt man eine Elektrodenschicht (GDL) aus einem Material, das elektrisch leitend und porös genug ist, damit die Reaktionsgase hindurch diffundieren können. Darauf wird eine Tinte aus verschiedenen Bestandteilen aufgetragen, welche die elektrochemisch aktive Fläche der Reaktion darstellt. Je nach Mischung oder Ingredienzien der Tinte lassen sich für verschiedene Anwendungen Tinten herstellen, die in Bezug auf Porengröße, Polarität, Dichte oder Morphologie optimiert werden können. Insgesamt wurden vier verschiedene Ansätze zur Tintenherstellung angewendet.

Zum einen wurde reines partikuläres Kupferpulver in der Tinte dispergiert (Variante A). Dabei waren die zu Grunde liegenden Inhaltstoffe zur Kontaktierung der Bestandteile Graphitpulver (Marke: Timcal Enasco, Spezifikation: 350G). Zudem kam eine Teflonsuspension (Marke: Sigma-Aldrich, Spezifikation: PTFE-Emulsion, 60 wt%) als Vernetzungsreagenz und zur besseren Protonenleitfähigkeit eine alkoholbasierte Nafionlösung (Marke: DuPont®, Spezifikation: Nafion-D2021-Dispersion, 20 wt%) hinzu. Als Dispersionshilfe wurde noch Isopropanol und in gewünschtem Maße die Kupferpartikel hinzugegeben. Die Tintenbestandteile wurden in verschiedenen Zusammensetzungen eingewogen und vermengt. Anschließend wurden diese mittels eines Dispergierstabs (Marke: IKA, Modell: UltraTurrax T25) bei  $17.000 \frac{U}{min}$  im Ultraschallbad für 1h behandelt. Im Anschluss daran, wurde die Tinte mittels eines Filmziehgeräts (Marke: Erichsen, Modell: Coatmaster 509MC) mit einem Spiralraket (Schichtdicke  $150\mu m$ ) auf die GDL aufgetragen. Zur Trocknung und Verdampfung des Lösemittels wurde die GDE für 12h bei  $60^{\circ}C$  im

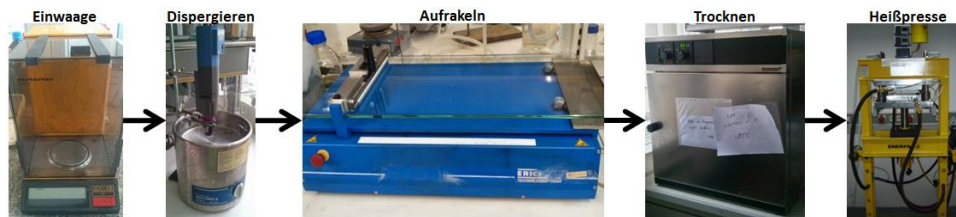


Abbildung 73: Prozesskette MEA-Herstellung Variante A

Trockenschrank (Marke: Memmert, Modell: U) belassen. Danach wurde die GDE, mit Hilfe einer Ausstechform auf die für die Elektrolysezelle passende Größe angepasst und war bereit für den Heißpressschritt (siehe Kapitel B2.2).

In der Variante B wurde versucht, die Katalysatorpartikel über eine Imprägnierung der GDE auf der Tinte bzw. der elektrochemisch aktiven Fläche zu generieren. Hierzu wurde die Tinte analog zu Variante A hergestellt, jedoch ohne Kupferpartikel. Die Tinte wurde wiederum mittels Dispergierstab ( $17.000 \frac{U}{min}$ , 1h) im Ultraschallbad angesetzt und durch das Filmziehgerät auf die GDL aufgetragen (Schichtdicke  $150 \mu m$ ). Nach Trocknung über Nacht (12h,  $60^\circ C$ ) wurde die GDE wieder mittels Form ausgestochen und die GDE ohne Katalysatorpartikel war fertig.

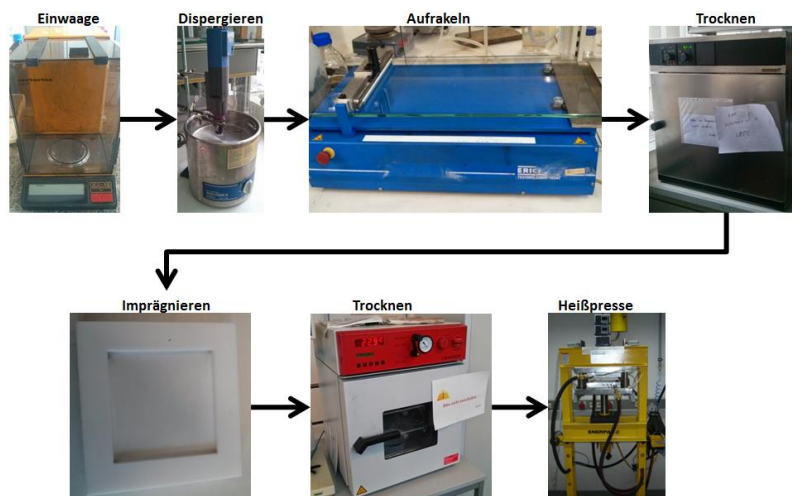


Abbildung 74: Prozesskette MEA-Herstellung Variante B

Danach wurde in einen Teflonblock, mit Vertiefung für die GDE, 3mL einer Lösung der Kupferpartikel pipettiert und die GDE mit der Tintenseite nach unten hinein gelegt. Unmittelbar danach kam die imprägnierte GDE für 12h bei  $40^\circ C$  in einen Vakuumtrockenschrank (Marke: Binder, Modell: VD23), um das Lösemittel zu entfernen. Nach Ausschalen der GDE wurde diese dem Heißpressschritt zugeführt (siehe Kapitel B2.2).

Die letzten beiden Varianten beziehen sich auf die Abscheidung des Kupfers über eine Wasserstoffverzehranode. Hierbei wurde in Variante C eine Gleichstromabscheidung und in

Variante D eine Pulsstromabscheidung durchgeführt. Die Tintenherstellung ohne Katalysator, wurde wie bereits in den anderen Varianten durchgeführt. Dabei wurden die Tintenbestandteile in den benötigten Maßen eingewogen und mittels Dispergierstab ( $17.000 \frac{U}{min}$ , 1h) und Ultraschallbad vermischt. Nach Aufrakeln der Tinte auf die GDL mittels Spiralrakel (Schichtdicke  $150 \mu m$ ), wurde die GDE im Trockenschrank temperiert (12h,  $60^\circ C$ ). Nach dem Ausstechen wird die GDE wiederum im Teflonblock mit entsprechendem Precursor imprägniert und das Lösemittel (12h,  $40^\circ C$ ) im Vakuumschrank entfernt.

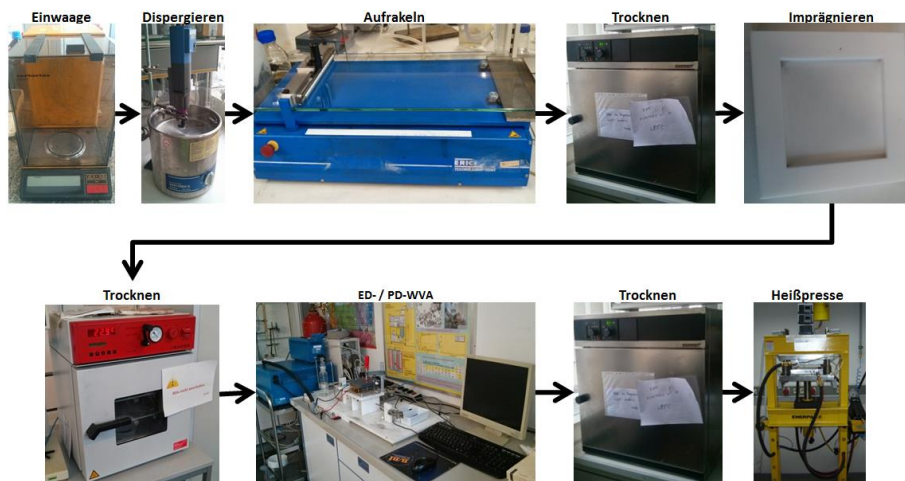


Abbildung 75: Prozesskette MEA-Herstellung Variante C und D

Danach wurde die imprägnierte GDE in der Wasserstoffverzehranode verbaut und der Precursor über Gleichstrom- (Variante C) und Pulsstromverfahren (Variante D), zum metallischen Katalysator, abgeschieden. Nach der Abscheidung wurde die GDE nochmals im Trockenschrank getempert ( $60^\circ C$ , 1h) und dann dem Heißpressschritt zugeführt (siehe Kapitel B2.2). Bei der WVA wird, nach dem Prinzip einer galvanischen Zelle, ein Precursormetallsalz zu seinem Metall reduziert, bei gleichzeitiger Oxidation von Wasserstoff (Abbildung 76).

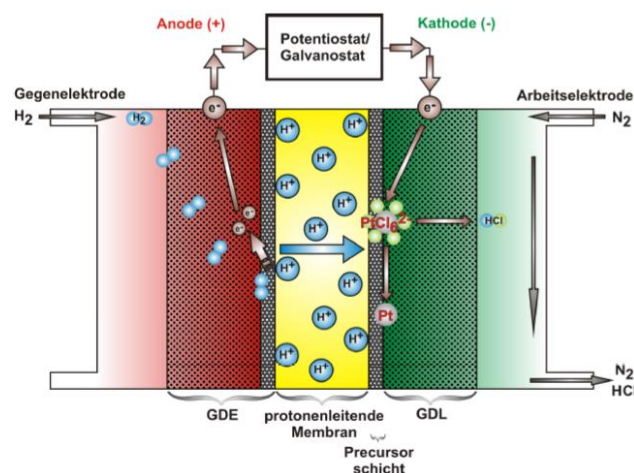


Abbildung 76: Abscheidung von Platin nach dem Prinzip der Wasserstoffverzehranode [68]



Wie der Name schon sagt, wird an der Anode Wasserstoff zugeführt und zu Protonen umgesetzt, also verbraucht. Diese wandern über eine protonenleitende Membran zur Kathodenseite und die Elektronen aus der Oxidation werden dort bei der Reduktion des Precursors genutzt. Durch Anlegen einer Spannung wird die Reaktion erzwungen und das Metall (in dieser Arbeit Kupfer) abgeschieden. Die bei der Elektrolyse entstehenden Nebenprodukte werden über einen Inertgasstrom (Stickstoff) aus dem System entfernt.

Zur Abscheidung wurde eine in unsrem Arbeitskreis aufgebaute WVA-Anlage genutzt. Als GDE der Anodenseite wurde eine platinhaltige Halb-MEA verwendet und auf der Kathodenseite wurde eine, mit Tinte und Precursor beschichtete, GDL verwendet. Da die Precursor-GDE nicht mit der Halb-MEA verpresst ist, sondern nur aufliegt, wird diese mittels Zylinderschrauben und Schraubzwinde manuell fest auf diese gepresst. Aufgrund der Potenziale wird die Nebenreaktion (Reduktion der Protonen) durch Anlegen einer positiven Spannung größtenteils eliminiert. Hierzu betrachtet man sich am besten die Potenziale samt derer Überspannungen (Abbildung 77).

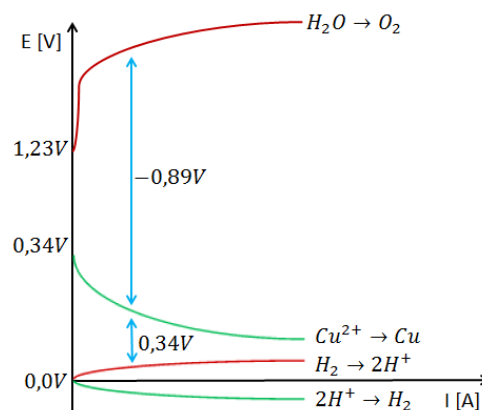


Abbildung 77: Vergleich der Potenziale der Cu-Abscheidung mit a) Wasserstoffoxidation und b) Wasseroxidation

Bei der Verwendung von Wasserstoff ergibt sich als Klemmspannung ein Wert von 0,34V, bei der Verwendung von Wasser ein Wert von -0,89V. Somit lässt sich durch die Wahl des Vorzeichens (Wahl des Bezugspunkts), der bei der Abscheidung angelegten Spannung, die Nebenreaktion umgehen, obwohl Wasser zur Befeuchtung der Membran vorhanden ist. Außerdem wird auch die benötigte Spannung auf einen Bruchteil (mV-Bereich) reduziert. Darüber hinaus bilden sich nur Katalysatorpartikel an elektrochemisch aktiven Stellen, wodurch der 3-Phasen-Kontakt optimal gegeben ist.

Es wurden zwei Abscheidemethoden durchgeführt. Einmal die Gleichstrom- und zum anderen die Pulsstromabscheidung. Bei der Gleichstromabscheidung wurde größtenteils nach

galvanostatischen Parametern in einem 3-Elektroden-Setup gearbeitet. In Abbildung 78 exemplarisch eines der verwendeten Stromprofile.

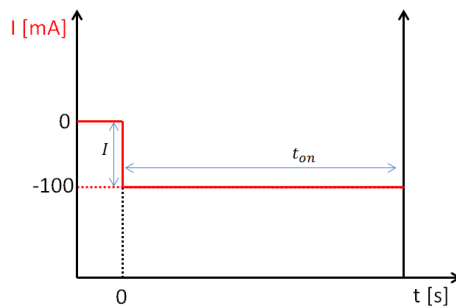


Abbildung 78: Galvanostatische Gleichstromabscheidung aus wässrigen Kupferlösungen

Als AE wurde eine GDE, als GE Platin und als RE eine  $Hg/HgSO_4$ -Elektrode in einer 0,1M  $CuSO_4$ -Lösung verwendet. Bei den über dieses Verfahren hergestellten Proben, wurde als Parameter die Abscheidedauer und der Abscheidestrom variiert (siehe Kapitel D.4).

Die Pulsstromabscheidung wurde wiederum in zwei Messsetups durchgeführt, an der WVA und aus wässrigen Metalllösungen heraus. Die Pulsprofile der Abscheidungen an der WVA sind in Abbildung 79 zu sehen. Es wurde eine Reverse-pulse-plating-Methode genutzt mit zwei Pulsen, einem relativ kurzen, kräftigen, reduktiven Potenzialpuls bei -2V für 1ms und einem relativ langen, anodischen Potenzialpuls bei 0,05V für 100ms. Es wurden mehrere Zyklen gefahren und zwischen den Abscheidephasen wurde die stromlose OCV für 50ms ( $t_{off}$ ) angelegt. Durch die sehr kurzen, kathodischen Pulse wurden eine hohe Keimbildungsrate und ein geringes Wachstum der Partikel bewirkt. Durch die moderaten anodischen Pulse wurden Verunreinigungen, Schichtbildungen oder starkes Wachstum der Partikel vermieden.

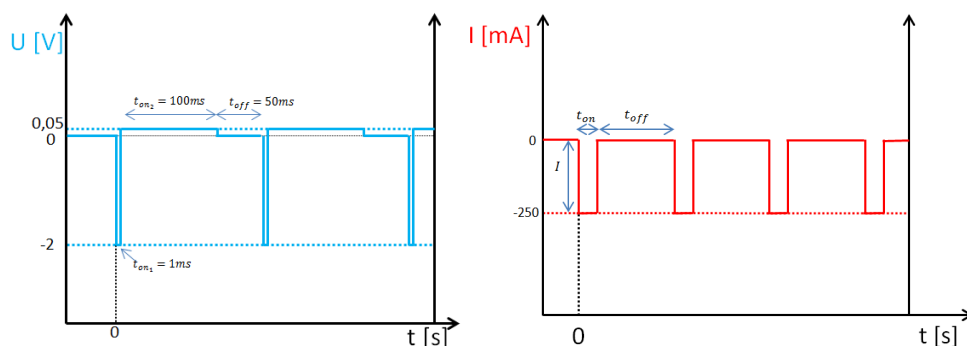


Abbildung 79: CPA-Profil der WVA-Abscheidung(links) - CPA-Profil der Abscheidung aus wässrigen Lösungen (rechts)

Das Pulsprofil der Abscheidungen aus den wässrigen Lösungen ist ebenfalls in Abbildung 79 zu sehen. Es wurde hier über eine galvanostatische Pulsabscheidung aus Metalllösungen abgeschieden. Es wurde hierfür ein 3-Elektrodensetup mit GDE als AE, Platin als GE und einer  $Hg/HgSO_4$ -Elektrode als RE eingesetzt. In dem gezeigten Profil liegt der Abscheidestrom bei -250mA und die Pulsdauer bei 25ms. Die stromlose Off-Zeit lag bei

100ms, wodurch sich hier ein Tastgrad von 0,44 ergab. Die Abscheidung wurden in Hinblick auf die Parameter On-Zeiten, Off-Zeiten, Pulsstromhöhe und Zyklenzahl optimiert.

### B.2.2 Heißverpressen

Unter Heißverpressen versteht man den Prozess der Laminierung der GDE's der beiden Elektrodenräume mit einer ionenleitenden Membran. In dieser Arbeit wurde die MEA aus folgenden Bestandteilen aufgebaut: Die mit Tinte beschichtete GDE wurde für die Kathodenseite verwendet, als Membran wurde passend geschnittene Nafionfolie (Nafion115) verwendet und für die Kathodenseite wurden kommerzielle GDE's mit Platinkatalysatoren (Johnson Matthey; 0,4 oder 1,5  $\frac{g}{cm^2}$  Pt-Beladung) genutzt. Die verwendete wassergekühlte Heißpresse (Marke: Enerpac, Modell: VLP256) war mit Heizkartuschen (Marke: Hotset, Modell: H07M) und entsprechenden Thermoreglern ausgestattet (Marke: Eurotherm, Modell: 3216). Der Druck wurde manuell über einen hydraulisch betriebenen Stempel mit Druckanzeige aufgebracht.



Abbildung 80: Heißpresse (links) und die zugehörigen Edelstahlplatten zur Justierung der MEA in der Presse (rechts)

Damit die GDE's und die Membran nicht verrutschen, wurden diese mittels zweier Edelstahlplatten (250 x 250 x 2mm), vor Einsetzen in die Heißpresse, ausgerichtet und fixiert. Nach Fixieren der MEA zwischen den Folien (Abstands- und Separationshilfe) und Platten, wurde die geschlossene Heißpresse (ohne MEA) auf 125°C erhitzt. Nachdem die Temperatur den eingestellten Wert konstant hielt, wurden die Backen der Presse einen Spalt geöffnet, die in den Edelstahlplatten vorbereitete MEA in die Presse eingesetzt und diese wieder geschlossen. Über den hydraulischen Hebel wurde ein Druck von 0,5  $\frac{kN}{cm^2}$  (entspricht 50bar) aufgebaut und die MEA für 6min in der Presse belassen. Nach dieser Zeit wurde über Öffnen des Wasser-Kühlkreislaufes der Block wieder langsam auf Raumtemperatur herunter gekühlt. Alle MEA's und Halb-MEA's dieser Arbeit wurden auf diese Weise verpresst.



## **B.3. Charakterisierungen**

### **B.3.1 Röntgendiffraktogramme**

Die Erklärung der Messprinzipien und des Messaufbaus des XRD wurde in einem vorangegangenen Kapitel erläutert (Kapitel A.3.1). Von den Proben für die PEM-Dampfelektrolysezelle wurden, über die dort beschriebene Methode, Diffraktogramme aufgenommen und zur Auswertung heran gezogen.

### **B.3.2 REM/TEM/EDX**

Auch hier wurden Aufnahmen am Elektronenmikroskop durchgeführt, um Einblicke in die Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit zu erhalten. Die angewandten Messprinzipien wurden in Teil A der Durchführung bereits erläutert (Kapitel A.3.2).

### **B.3.3 Gaschromatograph**

Durch die direkte Kopplung des Gaschromatographen mit dem Produktstrom der PEM-Dampfelektrolysezelle konnten zu mehreren Zeitpunkten der CO<sub>2</sub>-Reduktion Messungen gestartet werden. Durch die Prämisse, sämtliche Bestandteile des Produktgemisches trennen zu können, wurde bereits in Kapitel A.3.4 auf den komplexen Aufbau des Chromatographen eingegangen. Die Vermessung der Proben der gasförmig belieferten Reduktionszelle wurde aber, abweichend zu den injizierten Proben der wässrigen Zelle, im Batch-Betrieb des Gaschromatographen durchgeführt. Es wurden zwei Messprogramme erstellt, die in einem Master-Batch im Wechsel über die Messung gestartet wurden. Die Probenaufgabe über das 10-Port-Ventil war zuständig für die Detektion am PDD und die Probeninjektion über das 6-Port-Ventil führte zum WLD. Innerhalb des Batchs wurden die Messungen im Abstand von 20-30min gestartet, da es keine Interferenzen durch Überlagerung der Produktpeaks am Detektor geben sollte. Die Retentionszeiten der möglichen Produkte, in Kombination mit dem bewusst gewählten GC-Setup, ließ eine weitere Reduktion der Analysezeit bei den Messungen nicht zu. Es wurden Batch-Messungen mit jeweils 3-7 Messungen an PDD und WLD durchgeführt, d.h. in Einzelfällen das Produktspektrum, über Stichproben, über eine Elektrolysedauer von mehr als 5h vermessen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden nun die in Kapitel 2 beschriebenen Messungen und die daraus resultierenden Ergebnisse präsentiert. Analog zur Durchführung wurde dieses Kapitel wiederum in die beiden Hauptblöcke C und D eingeteilt. Block C beinhaltet die Ergebnisse der wässrigen Zelle, Block D die der gasförmigen.

#### *Teil C: Wässrige PEM-Elektrolysezelle*

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse nach Messtechniken unterteilt. Am Ende von Teil C folgt, in Kapitel C.7, eine vergleichende Zusammenfassung der Ergebnisse der Elektroden der wässrigen Zelle.

##### **C.1 pH-Messungen**

Die Sättigung des Elektrolyten mit  $\text{CO}_2$  wurde über den pH-Wert kontrolliert. Dies war notwendig, da man bei der Elektrolyse kein protisches Lösemittel verwenden wollte, da die HER mit der  $\text{CO}_2$ -Reduktion in Konkurrenz stehen. Im Gegensatz dazu steigt die Löslichkeit an Kohlendioxid in wässrigen Lösungen mit Sinken des pH's an. D.h. es wurde ein Konzentrationsbereich gesucht, der die größtmögliche Sättigung bietet, bei gleichzeitiger Vermeidung zu hoher  $[\text{H}^+]$ -Konzentration. Dieses Fenster sollte durch entsprechende Messungen ermittelt werden.

Es wurden zunächst  $\text{KHCO}_3$ -Lösungen in den Konzentrationen 0,5 und  $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  untersucht.

Abbildung 81 zeigt den aufgezeichneten pH-Verlauf. Es wurde der pH-Wert über einen Zeitraum von 50-90 min aufgenommen, je nachdem wie schnell der Sättigungsbereich erreicht wurde. Man sieht deutlich, dass durch die Erhöhung der Konzentration an  $\text{CO}_2$  in der Lösung, das GG bis hin zur Carbonatspezies verschoben und die Lösung dadurch saurer wird.

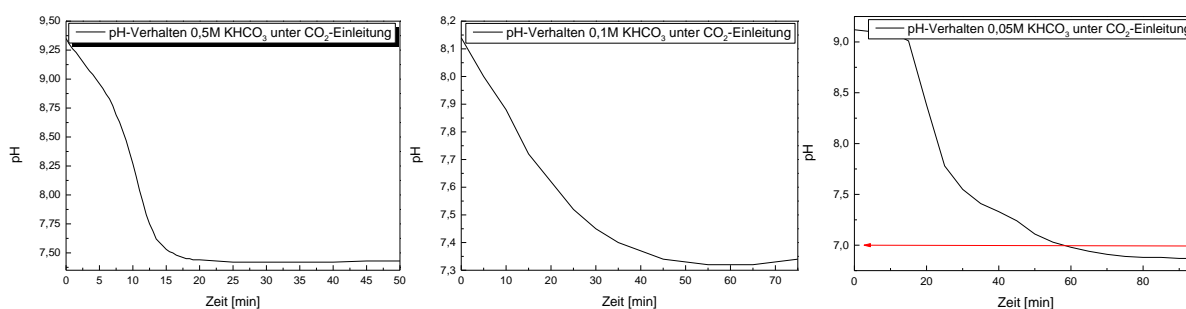


Abbildung 81: pH-Verlauf bei der Sättigung von 0,5M (links), 0,1M (mitte)  $\text{KHCO}_3$  und von 0,05M  $\text{KHCO}_3$  mit  $\text{CO}_2$

In der 0,5M Lösung wird der Sättigungsbereich nach 20min bei einem pH-Wert von 7,47 erreicht. Bei der 0,1M Lösung wurde die Sättigung bei einem pH-Wert von 7,35 nach ca. 50min erreicht. Darüber hinaus wurde eine 0,05M Lösung auf ihr Sättigungsverhalten hin untersucht. Erwartungsgemäß konnte hier der pH-Wert, im Vergleich zu den höheren Konzentrationen, nochmals weiter gesenkt werden. Nach einer Dauer von etwa 60min wurde der Neutralpunkt unterschritten und endete, bei völliger Sättigung, nach ca. 80 min bei 6,8.

Daher wurden die nachfolgenden Messungen der Elektrokatalysatoren alle in 0,05-0,1M  $KHCO_3$ -Lösung durchgeführt, da man so einen pH-Wert-Arbeitsbereich von 6,8-7 realisieren konnte. Dies erlaubt eine vollständige und möglichst hohe Sättigung des Elektrolyten, bei gleichzeitiger Unterdrückung der HER. Es wurde jeweils bei den Messungen über das pH-Meter, das Erreichen des gewünschten Arbeitsfensters überprüft und bei Bedarf die  $CO_2$ -zufuhr bzw. die Sättigungsdauer erhöht.

## C.2 Röntgendiffraktogramme

Da die Elektrodenmaterialien für die wässrige Zelle nur mechanisch und chemisch abrasiv modifiziert wurden, wurde nur bei besonderen Vorkommnissen ein XRD angefertigt.

Sowohl die Kupferbleche als auch die Wolle wurden über externe Quellen erworben. Daher wurden die verwendeten Kupferrohmaterialien über Röntgendiffraktometrie (MN16-17) analysiert, um mögliche Verunreinigungen oder Nebenphasen auszuschließen. Die XRD wurden für  $2\theta$ -Winkel von  $20^\circ$  bis  $90^\circ$  vermessen und anschließend anhand der PDF-Datenbank der Software identifiziert.

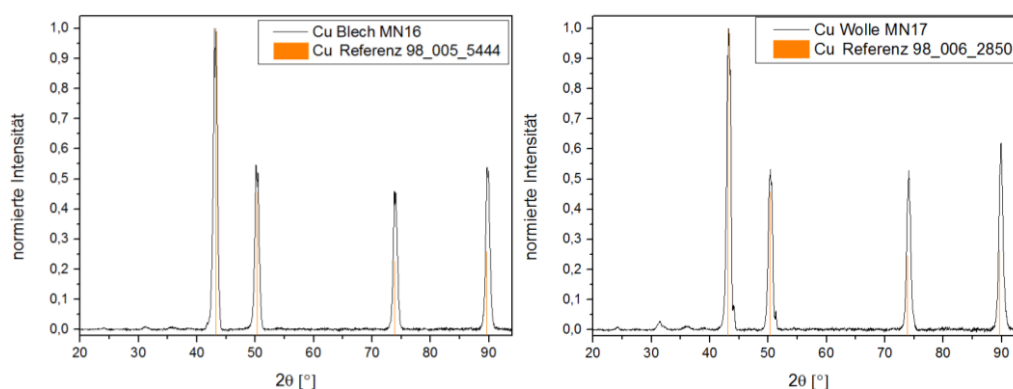


Abbildung 82: XRD Kupferblech MN6 (links) - Kupferwolle MN7 (rechts)

Wie zu erwarten, handelt es sich in beiden Fällen um Kupfer. Bei der Wolle konnte eine Nebenphase, anhand der röntgenographischen Daten der Referenzdatenbank, Kupfer-(II)-oxid

zugeordnet werden. Die Intensitäten der Reflexe wurden auf 1 normiert, ebenso wie die Reflexe der Referenzdatenblätter. Die Probe stimmt sehr gut mit der Referenz überein.

Durch längere Einsatzzeiten bei der Elektrolyse in der PEM-Zelle, traten bei den Kupferwollelektroden Korrosionsspuren auf. Es konnten mittels optischer Analyse insgesamt vier, von der ursprünglichen Kupferwolle abweichende, Phasen entdeckt werden (Abbildung 83). Es traten zusätzliche Modifikationen von Kupfer in den Farben Schwarz, Rotbraun, Blau und Grün auf. Diese Korrosionen traten innerhalb der Proben MN3 - MN12 teils isoliert auf, aber auch mehrere gleichzeitig auf einer Wollprobe.



Abbildung 83: Korrodierte Kupferwollelektroden nach Elektrolyse

Daher wurden Ausschnitte dieser Proben, zur Identifikation der gebildeten Phasen, mit Hilfe des XRD's analysiert. Die Diffraktogramme wurden wiederum von  $20^\circ$  -  $90^\circ$  für  $2\theta$  aufgenommen und die Intensitäten der Probe und der Referenzreflexe wurden wieder auf 1 normiert. Folgende Phasen konnten identifiziert werden.

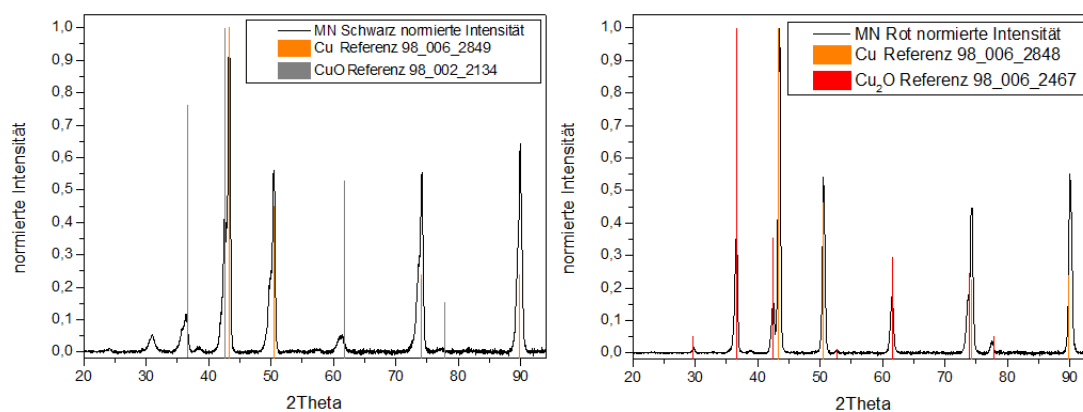


Abbildung 84: Korrodierte Kupferwollelektroden MN Schwarz (links) und MN Rot (rechts)

In der Probe MN Schwarz konnten Kupfer, Kupfer-(II)-oxid und Kupfer-(I)-oxid (nicht abgebildet) identifiziert werden. In der Probe MN Rot konnten ebenfalls Kupfer, Kupfer-(I)-oxid und Kupfer-(II)-oxid (nicht abgebildet) zugeordnet werden. In den Proben MN Blau und MN Grün konnten jeweils zwei weitere Phasen, anhand der Datenbank, identifiziert werden. Diese waren das blaue Spertirniite ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) und das grüne Malachit ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ).

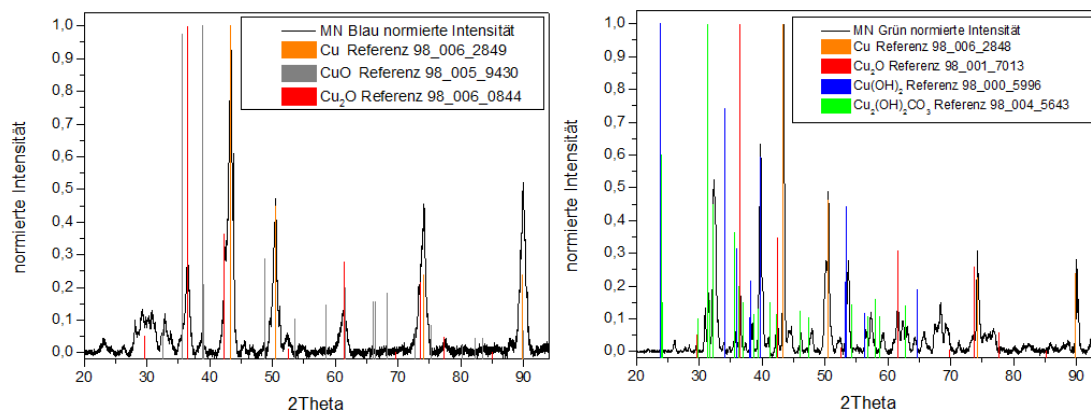
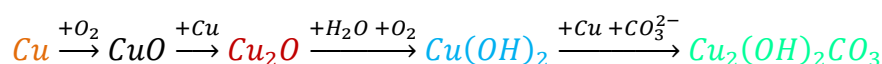


Abbildung 85: Korrodierte Kupferwollelektroden MN Blau (links) und MN Grün (rechts)

Die Bildung der einzelnen Phasen kann durch folgenden Mechanismus erklärt werden.



Da die Proben innerhalb des Elektrolytkreislaufs vor der Sättigung des Elektrolyten verbaut werden, sind diese währenddessen dem basischen Milieu ausgesetzt. Da die Sättigung zwischen 60 und 120min dauern kann, sind Korrosionen der ungeschützten Kupferoberfläche eine unvermeidbare Prozesserscheinung. Aus der Syntheseroute erklärt sich auch der Fakt, dass man bei den Diffraktogrammen der Proben, oftmals mehrere Nebenphasen simultan und nicht isoliert detektieren kann. Bei späteren Messungen wurde daher versucht, die Verweilzeit der Elektrode im Pumpkreislauf zu reduzieren, indem die Zelle erst nach erfolgter Sättigung eines Teils des Elektrolyten in den Kreislauf dazu geschaltet wurde. Somit konnte die Beständigkeit der Elektrode enorm erhöht werden und die Korrosion trat nur noch in vertretbar geringem Maße auf (Abbildung 86).



Abbildung 86: Kupferwollprobe links vor und rechts nach Prozessoptimierung

### C.3 REM/TEM/EDX

Um besseren Einblick in die Oberfläche und die Morphologie zu bekommen, wurden ausgewählte Proben auch mittels Elektronenmikroskopie untersucht, so auch die verwendeten Ausgangsmaterialien der Elektroden. Als Beispiel für die Kupferwollelektroden ist hier Probe MN17 gezeigt. Die REM-Aufnahmen wurden bei verschiedenen Auflösungen durchgeführt

und zusätzlich noch ein EDX erstellt. Anhand der REM-Aufnahmen sieht man deutlich die mechanische Verformung der relativ weichen Kupferdrähte.

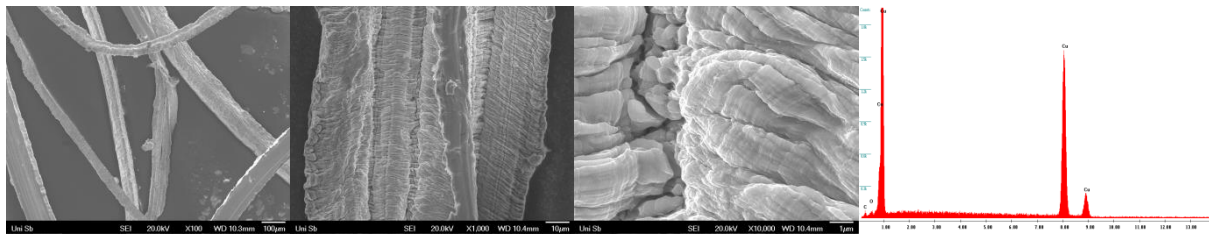


Abbildung 87: REM-Aufnahmen der Probe MN17 - Auflösung: 100µm, 10µm und 1µm

Diese kommt durch die Herstellung der Wolle, beim Verspannen aus einem Kupfervollmaterial. Hierdurch entsteht das Querprofil innerhalb der Drähte, welches für unseren Anwendungszweck die Oberfläche, die bereits höher ist, als bei den Blechelektroden, noch weiter erhöht. Die REM-Aufnahmen sind eher unauffällig und das EDX zeigt erwartungsgemäß, dass es sich nur um Kupfer handelt.

Ferner wurde auch ein Stück unbehandeltes Kupferblech untersucht. Im Vergleich zur Wolle, ist das Blechmaterial von Riefen durchsetzt und bietet ebenfalls wenig porösen Charakter. Auch hier konnte das EDX nur Kupfer feststellen.

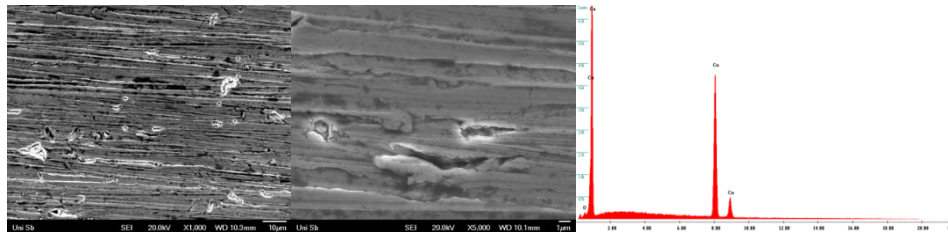


Abbildung 88: REM-Aufnahmen und EDX Probe MN16

In den folgenden REM- und EDX-Aufnahmen sind die Korrosionsschäden der Wollpoben MN3-MN12 gezeigt, welche durch die hohe Verweilzeit der Elektroden im basischen Elektrolyten, bei der Sättigung auftraten. Die im XRD bereits bestimmten Phasen wurden bei folgenden Auflösungen im Elektronenstrahl untersucht: 1mm, 100µm, 10µm und 1µm. Man sieht deutlich die Zerstörung der Elektrode durch die oxidative Umwandlung des Kupfers in seine Oxide. Die Probe MN Schwarz wirkt grob zersetzt, ohne eine erkenntliche makroskopische Ordnung. Je nach Oxid oder gebildetem Kupfersalz, lassen sich ebenfalls

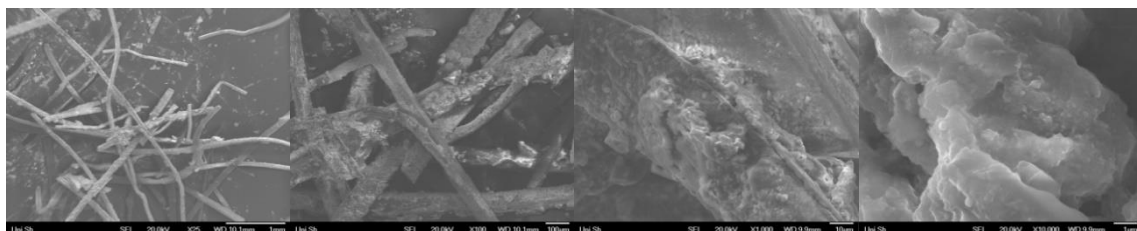


Abbildung 89: REM-Aufnahmen Probe MN Schwarz



deutliche Unterschiede der Elektrodenoberfläche feststellen. Die Probe MN Rot weist oktaedrisches Wachstum auf, was typisch für die Kristallklasse des Kupfer-(I)-oxids ist.

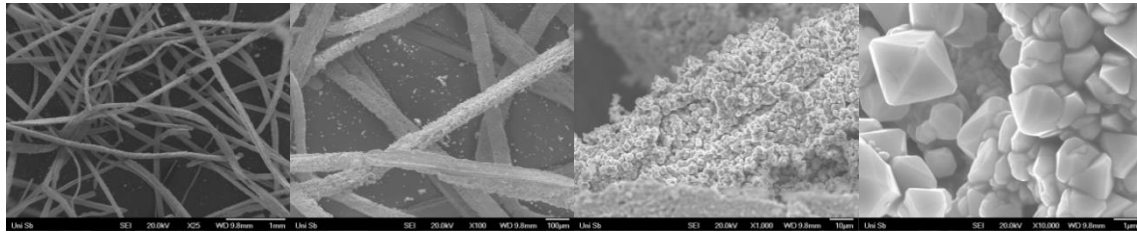


Abbildung 90: REM-Aufnahmen Probe MN Rot

Die Probe MN Blau, welche Kupferhydroxid enthält, zeigt ebenfalls ein typisches Wachstum für die orthorhombische Kristallklasse.

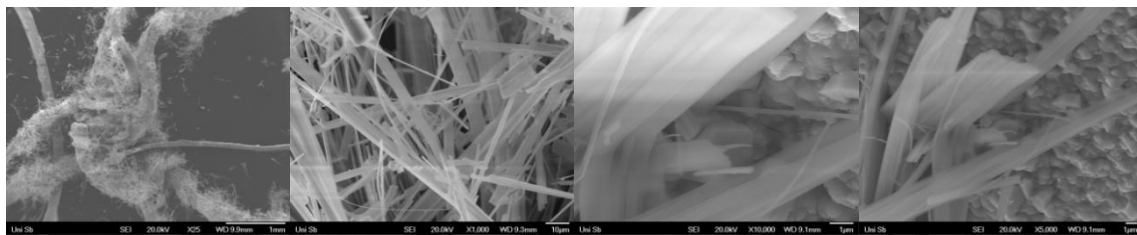


Abbildung 91: REM-Aufnahmen Probe MN Blau

Zum Schluss noch die Aufnahmen des Kupfer-Malachits. Diese kristallisiert in einer monoklinen Kristallklasse, lässt sich aber durch den fortgeschrittenen Zersetzungsgrad der Probe nur schwer entdecken.

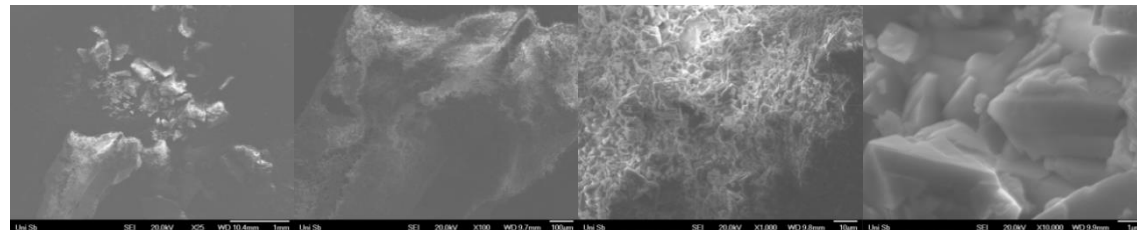


Abbildung 92: REM-Aufnahmen Probe MN Grün

Vereinzelt lässt sich aber dennoch ein monokliner Kristall identifizieren, wodurch die XRD-Aufnahmen bestätigt wurden. Die EDX-Aufnahmen hierzu sind wenig aussagekräftig, da es immer darauf ankommt, an welcher Position der Proben diese gemacht wurden. Da über die optische Begutachtung bereits festgestellt wurde, dass die Elektroden verschiedene Phasen enthalten können, kann man bei EDX-Aufnahmen nicht von isolierten Phasen ausgehen.

#### C.4 Strom-Spannungs-Kennlinien der CO<sub>2</sub>-Reduktion

Wie in der Einleitung bereits dargelegt hat, handelt es sich bei der Kohlendioxidreduktion um einen mehrstufigen Prozess, mit schrittweiser Anlagerung von Elektronen und Protonen. Da die Potenziale der Reduktionsschritte eng beieinander liegen und der RDS eine relativ hohe

Überspannung hat, erhält man bei der Reduktion ein Produktgemisch. MN14 zeigt ein Chronoamperogramm bis -2,5V (Abbildung 93). Der Messaufbau war eine Drei-Elektroden-Schaltung mit Kupfer als AE, Platin als GE und Ag/AgCl-Elektrode als RE. Der Elektrolyt war 0,5M  $KHCO_3$  und wurde vor der Messung mit Kohlendioxid gesättigt. Ab Potenzialen unterhalb von -1,2V setzt eine Reduktion des Elektrolyten ein. Darüber hinaus konnten zwei Reduktionsstufen beobachtet werden. Die erste bei -1,5V, dabei handelt es sich um die einsetzende HER, die zweite bei -2,1V, welche die Reduktion des  $CO_2$ 's signalisiert. Dies bestätigt relativ exakt die gefundenen Literaturdaten [46].

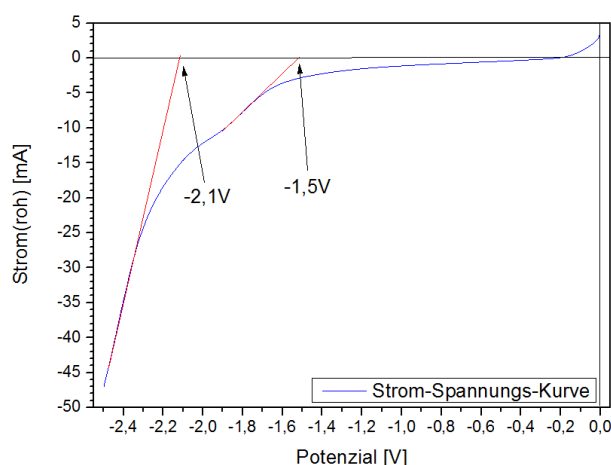


Abbildung 93: CA Probe MN14 in  $CO_2$ -gesättigter 0,5M  $KHCO_3$  - AE: Cu / GE: Pt / RE: Ag/AgCl

Da sich das Potenzial durch Änderung von pH-Wert oder Konzentration ändern kann, wurde bei nachfolgenden Messungen der Katalysatoren ein Potenzial von -2,5V verwendet.

Im Folgenden nun ausgewählte CA-Messungen von verschiedenen Elektrodenmodifikationen. Dabei wurde wieder ein 3-Elektroden-Setup (AE: Cu, GE: Pt, RE: Ag/AgCl) gewählt und die Spannung von 0V auf -2,5V mit einer Potenzialrampe von  $10 \frac{mV}{s}$  erhöht und dort gehalten. Exemplarisch in der folgenden Abbildung 94 für die Probe MN20 gezeigt.

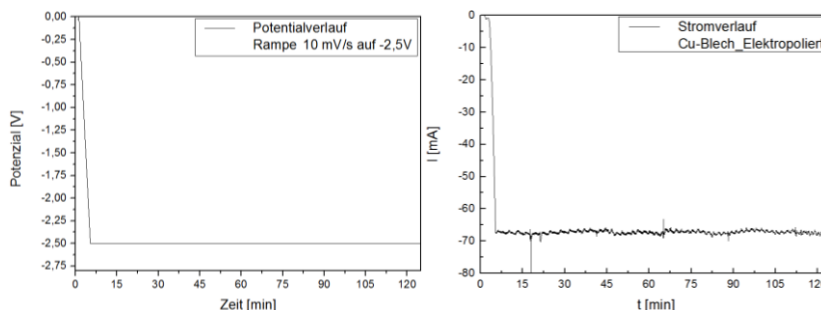


Abbildung 94: CA Probe MN20 in  $CO_2$ -gesättigter 0,1M  $KHCO_3$  - AE: Cu / GE: Pt / RE: Ag/AgCl

Aus dem erhaltenen Strom wird über die Elektrodenfläche der Elektrode ( $0,5 \text{ cm}^2$ ) die Stromdichte berechnet. Der unstete Verlauf des Stromes lässt sich durch die einsetzende



Gasentwicklung an den Elektroden erklären. Die zugehörigen Proben bestehen aus unterschiedlich modifizierten Kupferblechen (Tabelle 7). Im folgenden Diagramm nun der Vergleich der Stromdichten von Probe MN18, 20 und 21.

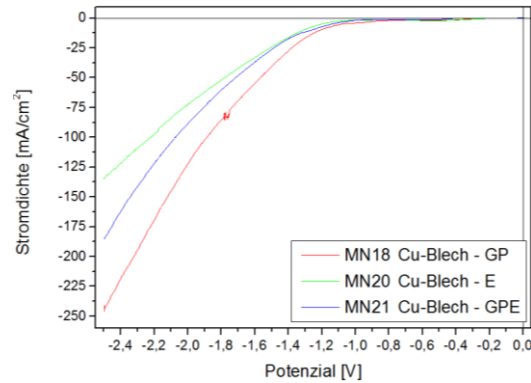


Abbildung 95: CA Proben MN18, 20 und 21 im Vergleich

Anhand der Stromdichten lassen sich deutliche Unterschiede erkennen. Die höchsten Stromdichten liefert die Probe, die geschliffen und poliert wurde. Danach folgt die Probe MN21 die zusätzlich noch elektropoliert wurde. Die geringsten Stromdichten erzeugte die elektropolierte Probe. In der folgenden Tabelle die Werte nochmals zusammengefasst.

Probe	Modifikation	Stromdichte [ $\frac{mA}{cm^2}$ ]
MN18	G+P	245,2
MN20	E	134,6
MN21	G+P+E	185,4

Tabelle 11: Vergleich der Stromdichten von Probe MN18, 20 und 21

Weiterhin wurde der Einfluss der Säure beim Elektropolieren untersucht. Hierzu sind in Abbildung 96 die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien von Probe MN19, 25 und 26 dargestellt. MN19 wurde in konzentrierter Schwefelsäure, MN25 in konzentrierter Essigsäure und MN26 in konzentrierter Phosphorsäure, bei 2,1V poliert. Der Unterschied zwischen MN26 und MN20 ist die Dauer der Oxidation. Diese wurde bei Probe MN26 von 6min auf 10s verkürzt.

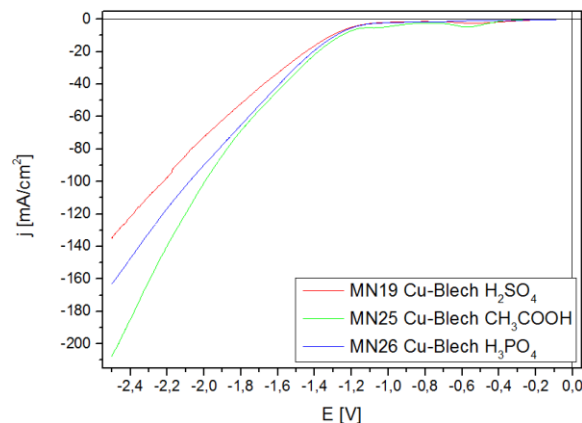


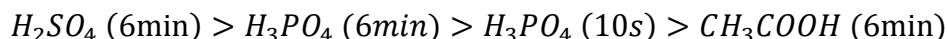
Abbildung 96: CA Proben MN19, 25 und 26 im Vergleich

Auch hier lassen sich deutlich Unterschiede in den Stromdichten erkennen (Tabelle 12).

Probe	Modifikation	Stromdichte [ $\frac{mA}{cm^2}$ ]
MN19	E - $H_2SO_4$	134,9
MN25	E - $CH_3COOH$	207,6
MN26	E - $H_3PO_4$	163,1

Tabelle 12: Vergleich der Stromdichten von Probe MN19, 25 und 26

Die höchste Stromdichte erhielt man bei Probe MN25, welche in konzentrierter Essigsäure poliert wurde. Daran schließen sich MN26 und MN19 an. Beim Vergleich von Probe MN20 und MN26 fällt auf, dass die Elektrode, die 10s in Phosphorsäure poliert wurde, eine mehr als 20% höhere Stromdichte liefert. Dies ist aber nicht verwunderlich, da durch die längere Oxidation die Oberfläche zunehmend korrodiert und somit die elektrochemisch aktive Fläche verringert wird. Dieser Effekt lässt sich auch bei den anderen Proben, durch die Art der Säure und deren Stärke, feststellen. Je stärker die Säure ist,



desto stärker wird die Oberfläche angegriffen und desto geringer ist die Stromdichte.

## C.5 Gaschromatograph

### C.5.1 Ermittlung VUZ + Erstellung der Messprogramme

Durch die zwei Umbauphasen des Gaschromatographen, musste eine geeignete VUZ ermittelt werden, bei der die eventuellen Produktgase auf die Detektoren verteilt werden konnten. Hierzu wurden über Einzelinjektionen von Reinstgasen die Umschaltzeiten in Beziehung zur Detektion am entsprechenden Detektor gesetzt. Aufgrund der Säulen-, Molsieb- und Detektorkonfiguration, können am PDD die Gase  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  und  $CO$  gemessen werden. Die restlichen Gase sollten durch Umschalten in Richtung des WLD geleitet werden. Ist die VUZ zu kurz, gehen die Analyten zu früh über den Backflash zum WLD. Durch sukzessive Erhöhung der VUZ, erreicht man irgendwann eine Zeit, zu der die Analytgase über das Ventil hinaus auf das Molsieb und zum PDD gehen. Ist die VUZ zu lang, gelangen eventuell Gase auf das Molsieb, die zu groß oder nicht ausreichend voneinander getrennt sind. Hier gilt es, das Zeitfenster für alle Gase anzupassen. Um die gewünschten Gase ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  und  $CO$ ) am Ventil vorbei bereits auf dem Molsieb zu haben, ohne unerwünschte Produkte, die zum WLD zurück geleitet werden müssen, hat sich anhand der einzelnen Retentionszeiten eine VUZ von 3,20min ergeben. Hieraus wurden für die beiden Detektoren zwei

Messprogramme erstellt, die für jeweils ein Ventil genutzt wurden.

Methode	Ventil	Detektor	VUZ [min]	Bemerkung	Analyse von
10Port_VUZ 3,20	10Port	Relay93	PDD	3,20	Backflash zu Probenseite WLD (neg. Signale)
6Port_VUZ 1min	6Port	Relay94	WLD	1,00	Referenzseite WLD (pos. Signale)

Tabelle 13: Verwendete GC-Messprogramme

### C.5.2 Qualitative Analyse

Unter qualitativer Analyse versteht man die genaue Zuordnung der Signale im Chromatogramm zu bestimmten Gasen, um später diese in Proben identifizieren zu können. Hierfür müssen die Retentionszeiten der zu erwartenden Gase bekannt sein bzw. bestimmt werden. Dies wurde mittels Injektionen der entsprechenden Reinstgase über gasdichte Spritzen realisiert (Abbildung 97–Abbildung 98).

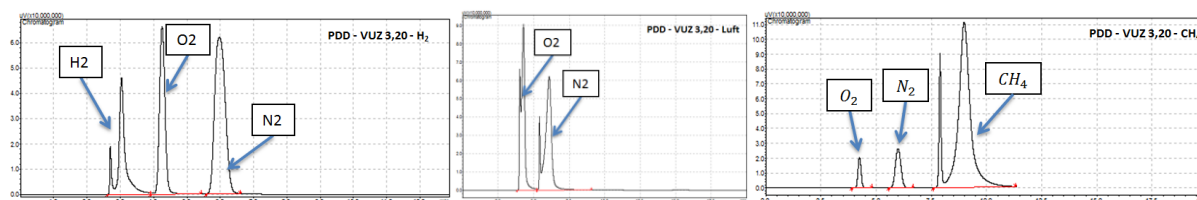


Abbildung 97: Chromatogramme der Reinstgase  $H_2$ (links), Luft (mitte) und  $CH_4$ (rechts)

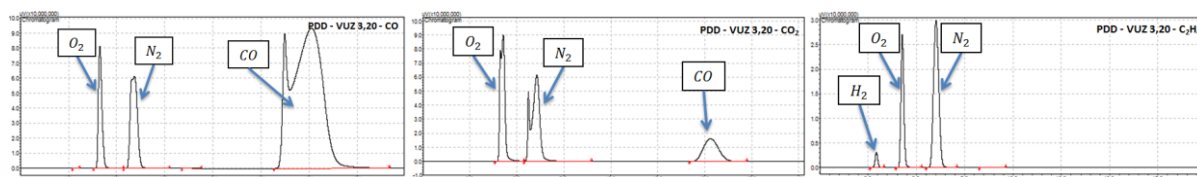


Abbildung 98: Chromatogramme der Reinstgase  $CO$ (links),  $CO_2$  (mitte) und  $C_2H_4$ (rechts)

Am schnellsten eluiert Wasserstoff, noch vor Sauerstoff, Stickstoff und Methan. Zum Schluss kommt Kohlenmonoxid. Sowohl Kohlendioxid, als auch Ethylen, gehen nicht über das Molsieb und können somit nicht am PDD detektiert werden. Bei den Messungen der gasförmigen Zelle (Kapitel D) konnte durch entsprechende Spülzyklen dem Eintrag von Luft ins System entgegengewirkt werden. Jedoch durch die Injektion über Spritzen konnte hier nur bedingt über die Probenschleife gespült werden, daher sind in den meisten Chromatogramme Peaks für Sauerstoff und Stickstoff vorhanden. Die detektierten Peaks von  $CO$  im Chromatogramm von  $CO_2$ , sowie die Peaks von  $H_2$  bei Ethylen, kommen von Verunreinigungen der Reinstgase selber. Manche Peaks besitzen eine Doppelspitze, welche durch den Detektor verursacht wird. Da der PDD ein eher empfindlicher Detektor ist, schaltet dieser bei zu hohen Analytkonzentrationen ab und erst wieder ein, wenn die Konzentration des Gases wieder in einem geeigneten Messbereich liegt.

Über das 6-Port-Ventil wurden die restlichen Gase vermessen. Die aufgenommenen Chromatogramme sind in Abbildung 99-Abbildung 100 dargestellt. Wie bereits in der Durchführung erwähnt wurde, lassen sich Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenmonoxid über die Säule vor dem WLD (Porapak Q) nicht trennen.



Abbildung 99: Chromatogramme der Reinstgase H<sub>2</sub> (links), Luft (mitte) und CH<sub>4</sub> (rechts)

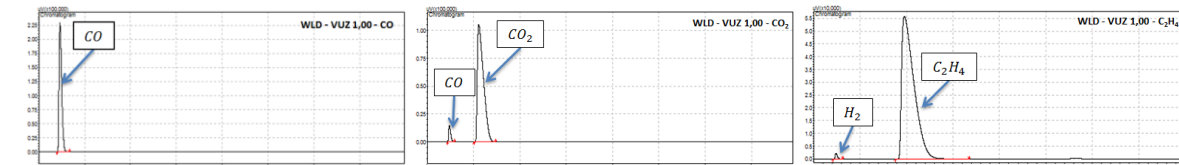


Abbildung 100: Chromatogramme der Reinstgase CO (links), CO<sub>2</sub> (mitte) und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (rechts)

Methan ist auch, je nach Konzentration der Analyten, nicht immer basisliniengetrennt und somit für die Auftrennung ungeeignet. Die Retentionszeiten von Kohlendioxid und Ethylen sind ausreichend vom Rest getrennt, wodurch diese hier gemessen werden. Im Folgenden nun die Übersichtskarten der Retentionszeiten. Links die Peaks am Entladungsdetektor, rechts die des Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

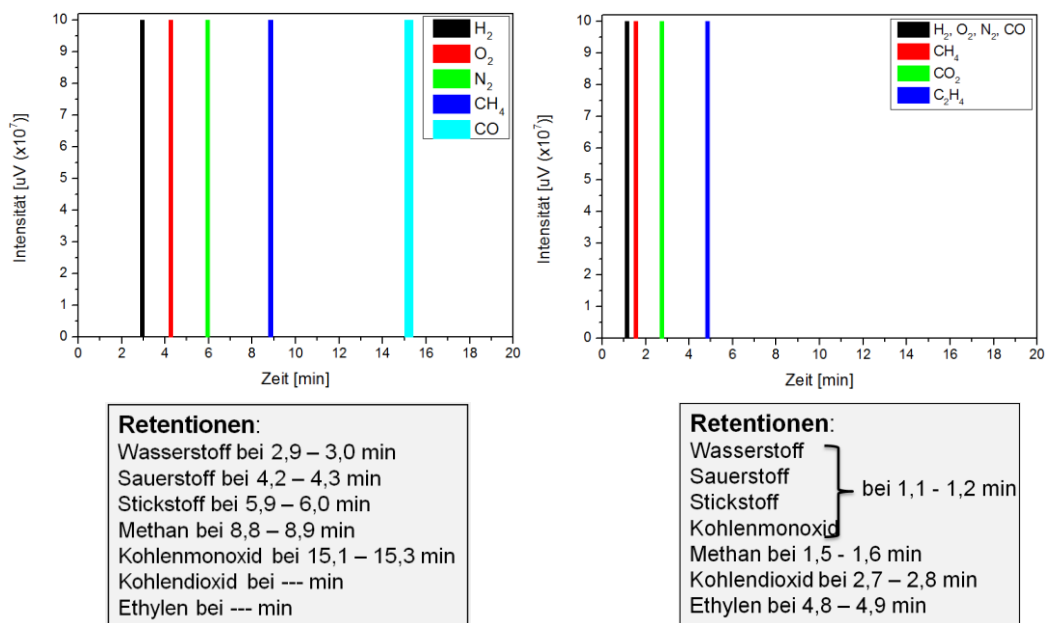


Abbildung 101: Zusammenfassung der Retentionszeiten im Chromatogramm an PDD (links) und WLD (rechts)

Anhand dieser Daten lassen sich bei zukünftigen Messungen die Produkte relativ einfach qualitativ zuordnen.

### C.5.3 Systemtest mit produktähnlichem Gasgemisch

Um zu testen, ob das bestehende System wirklich ein Produktgemisch der CO<sub>2</sub>-Reduktion komplett trennen kann, wurde ein potenzielles Stoffgemisch über eine Gasmaus hergestellt und dieses, über mehrere Messungen, dem System zur Analyse injiziert. Folgende Chromatogramme wurden dabei aufgenommen.

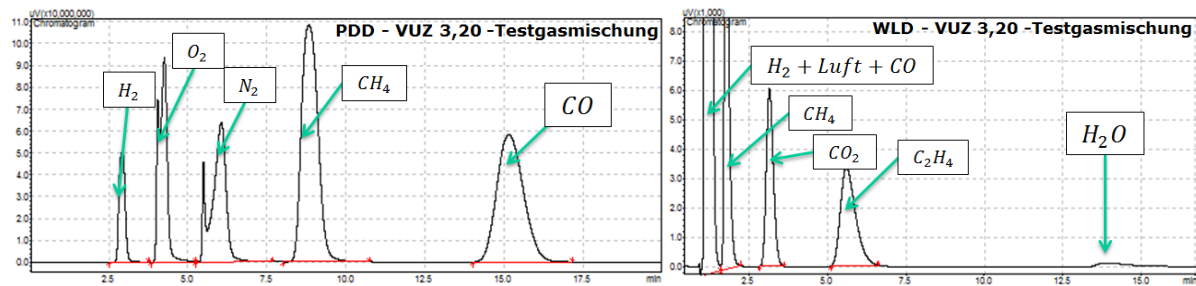


Abbildung 102: Chromatogramme des Testgases

Wie man deutlich erkennen kann, werden alle Gase bei dieser VUZ und den zugehörigen Systemparametern sauber voneinander getrennt und können isoliert detektiert werden. Somit wurde die Wahl der Säulenkonfiguration und der VUZ bestätigt und kann für die zukünftigen Messungen verwendet werden.

### C.5.4 Quantitative Analyse

Unter Quantitativer Analyse versteht man eine repräsentative, mengenmäßige Umwandlung der detektierten Produkte. Dies wird in der Regel über Kalibrierkurven realisiert. Dazu müssen diese auf das entsprechende System angepasst und aufgenommen werden. Ist dies erfolgt, kann man über eine einfache lineare Auftragung die Detektorsignale diese mit einer mengenmäßigen Größe, wie z.B. der Konzentration, in Relation setzen. Da bei der Gaschromatographie Peaks generiert werden, werden hier die Peakflächen in Beziehung zur Konzentration gesetzt. Dafür wurden entsprechende Kalibrierkurven der zu erwartenden Produkte aufgenommen. Je nach Gas wurden 3-4 Konzentrationen ausgewählt und diese mehrfach vermessen. Folgende Tabelle 14 zeigt die hergestellten Kalibriergase und deren Konzentrationen. Durch die Probenschleife des Gaschromatographen wird, sowohl bei den Kalibrierungen als auch bei den späteren Probengasen, die gleiche Menge an Gas auf die Säule gegeben und in gleichem Maße durch das Trägergas Helium verdünnt. Ebenso wurden die Flussdichten der Trägergase innerhalb des Chromatographen konstant gehalten. Somit muss diese Verdünnung bei den quantitativen Auswertungen nicht berücksichtigt werden.

Kalibriergas	Konzentration [ppm]	Volumen Analytgas [ $\mu\text{L}$ ]	Volumen Trägergas [mL]	Probenschleife [ $\mu\text{L}$ ]
Wasserstoff	100	10	100	50
	1000	100		
	2000	200		
Methan	80	8	100	50
	160	16		
	240	24		
Kohlenmonoxid	1000	100	100	50
	2000	200		
	5000	500		
Kohlendioxid	1000	100	100	50
	2000	200		
	5000	500		
	10000	1000		
Ethylen	400	40	100	50
	800	80		
	1600	160		
	2400	240		

Tabelle 14: Zusammensetzung Kalibriergase

Die Gase Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxid wurden über den PDD und die Gase Kohlendioxid und Ethylen über den WLD gemessen (Abbildung 103 - Abbildung 105).

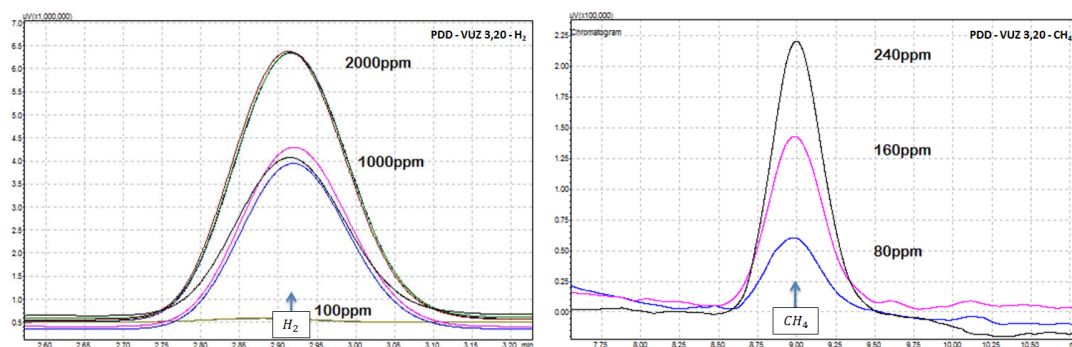


Abbildung 103: Chromatogramme der Reinstgase bei verschiedenen Konzentrationen  $\text{H}_2$  (links) und  $\text{CH}_4$  (rechts)

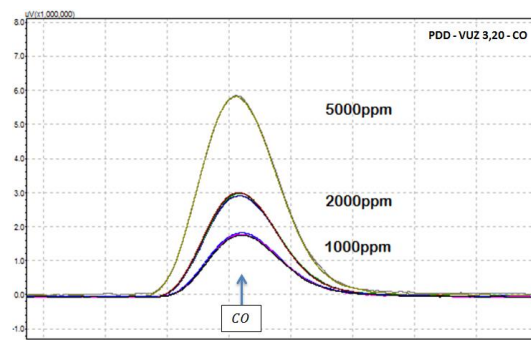


Abbildung 104: Chromatogramme der Reinstgase bei verschiedenen Konzentrationen von  $\text{CO}$

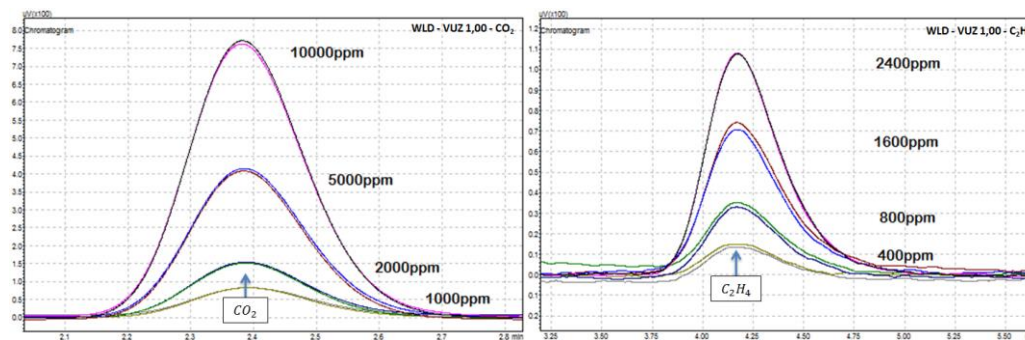


Abbildung 105: Chromatogramme der Reinstgase bei verschiedenen Konzentrationen  $\text{CO}_2$  (links) und  $\text{C}_2\text{H}_4$  (rechts)

Bei den entsprechenden Retentionszeiten wurden die Peakflächen bestimmt und über lineare Regression jeweils eine Kalibriergerade erstellt.

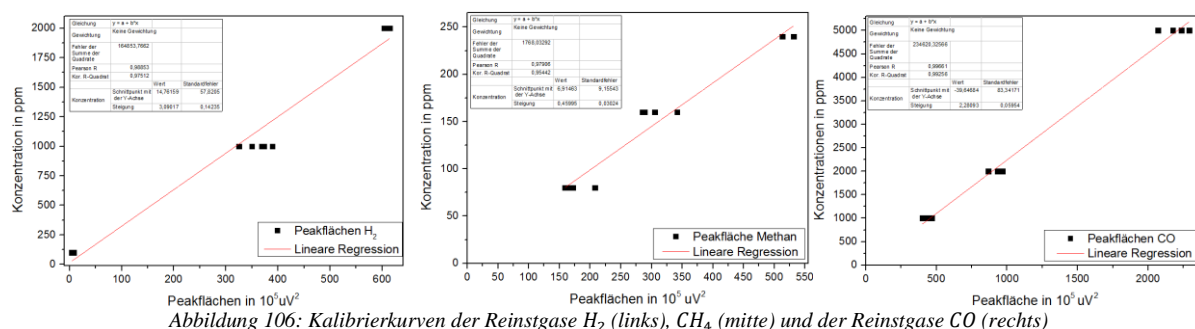


Abbildung 106: Kalibrierkurven der Reinstgase H<sub>2</sub> (links), CH<sub>4</sub> (mitte) und der Reinstgase CO (rechts)

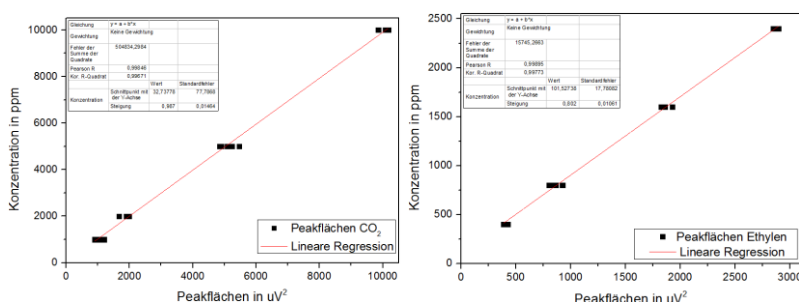


Abbildung 107: Kalibrierkurven der Reinstgase CO<sub>2</sub> (links) und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (rechts)

Über diese Gleichungen können nun die Konzentrationen der Eluenten, bzw. deren Peakflächen, in Konzentrationen umgerechnet werden. In Tabelle 15 sind die zur Auswertung der Proben herangezogenen Gleichungsparameter dargestellt.

Gas	Detektor	b [PDD: $\frac{\text{ppm}}{10^5 \text{ uV}^2}$ ; WLD: $\frac{\text{ppm}}{\text{uV}^2}$ ]	$\Delta b$ [PDD: $\frac{\text{ppm}}{10^5 \text{ uV}^2}$ ; WLD: $\frac{\text{ppm}}{\text{uV}^2}$ ]	a [ppm]	$\Delta a$ [ppm]
Wasserstoff	PDD	3,09	0,14	14,76	57,82
Methan		0,46	0,03	6,91	9,16
Kohlenmonoxid		2,28	0,06	-39,65	83,34
Kohlendioxid	WLD	0,99	0,01	32,74	77,79
Ethylen		0,80	0,01	101,53	17,78

Tabelle 15: Übersicht der Parameter der Kalibrierkurven

Um eine Aussage über die Produktverteilung treffen zu können, wurden die Konzentrationen nun noch ins Verhältnis zu einer reinen CO<sub>2</sub>-Peakfläche, ohne Reduktionsprodukte, gesetzt.

$$\sum_{i=1}^n \frac{c_i}{c_{CO_2}}$$

Dadurch lässt sich eine prozentuale Verteilung der Gase erhalten. Hierfür wurde der Mittelwert aus drei separaten Einzelmessungen verwendet.

Gas	Peakflächen [10 <sup>5</sup> uV <sup>2</sup> ]	Mittelwert [ppm]
CO <sub>2</sub>	243,10	2.424.546,766
	245,18	
	246,11	

Tabelle 16: Mittelwert reine Kohlendioxidprobe zur Ermittlung der Produktverteilung



### C.5.5 Proben

In diesem Teil der Arbeit werden nun die Chromatogramme ausgewählter Elektroden besprochen, die in der PEM-Elektrolysezelle zum Einsatz kamen.

MN17:

Probe MN17 war reine Kupferwolle ohne Modifikationen. In Abbildung 108 sind die Chromatogramme der Probe zu sehen. Anhand der qualitativen Zuordnung konnten drei Reduktionsprodukte gefunden werden. Diese waren Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxid, wodurch sich bestätigt, dass die Reduktion des  $\text{CO}_2$ 's statt gefunden hat.

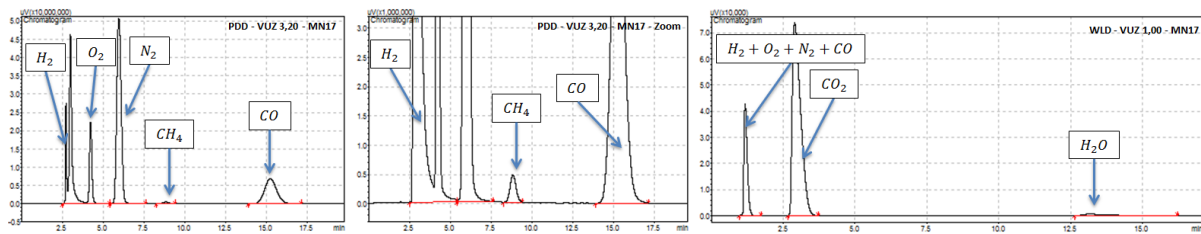


Abbildung 108: Chromatogramm Probe MN17 - PDD(links) / PDD-Zoom (mitte) / WLD (rechts)

Die peakrelevanten Daten sind in folgender Tabelle 17 zu sehen.

Probe	Detektor	Peak#	Retentionszeit [min]	Produktgas	Peakfläche [ $\mu\text{V}^2$ ]
MN17	PDD	1	3,00	$\text{H}_2$	$6,15 \cdot 10^9$
		2	4,24	$\text{O}_2$	$2,36 \cdot 10^9$
		3	5,97	$\text{N}_2$	$9,71 \cdot 10^8$
		4	8,84	$\text{CH}_4$	$1,20 \cdot 10^7$
		5	15,24	$\text{CO}$	$3,58 \cdot 10^8$
	WLD	1	1,17	$\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{CO}$	$3,42 \cdot 10^5$
		2	2,90	$\text{CO}_2$	$1,49 \cdot 10^6$
		3	13,17	$\text{H}_2\text{O}$	$3,73 \cdot 10^4$

Tabelle 17: Peak-Kenngrößen und qualitative Zuordnung Probe MN17

Wie in Kapitel C.4.4 erläutert, werden die Peakflächen über die Kalibriergeraden umgerechnet und für die Produktverteilung in Relation zu einer reinen Kohlendioxid-Probe der Zelle, ohne Reduktionsprodukte, gesetzt. Hierdurch erhält man ein Maß dafür, wie viel an  $\text{CO}_2$  elektrolysiert wurde und in den Produkten überführt worden ist. Tabelle 18 zeigt die erhaltenen Werte der Konzentrationen und die prozentuale Produktverteilung.

Probe	Detektor		PDD			WLD	
MN17	Gas		$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$
	Peakfläche	[ $\mu\text{V}^2$ ]	6,15E+08	1,20E+07	3,58E+08	1,49E+06	-
	Konzentration	[ppm]	1,90E+05	5,57E+02	8,17E+04	1,47E+06	#WERT!
	Fehler	[ppm]	8,81E+03	4,53E+01	2,22E+03	2,19E+04	#WERT!
	Produktverteilung	%	7,83	0,02	3,37	60,76	#WERT!
	Fehler	%	0,36	0,00	0,09	0,90	#WERT!

Tabelle 18: Konzentrationen und prozentuale Produktverteilung Probe MN17

Anhand der gemessenen Peaks, lässt sich somit eine Produktverteilung von 7,83%  $\text{H}_2$  zu



0,02%  $CH_4$  zu 3,37%  $CO$  bzw. rein auf die Reduktionsprodukte bezogen 69,78%  $H_2$  zu 0,20%  $CH_4$  zu 30,02%  $CO$  feststellen. Die Produktverteilungen lassen sich wie eine Art Effizienzen für die jeweiligen Reduktionserzeugnisse deuten, da sie jeweils das Verhältnis aus Produktkonzentration und Eduktkonzentration ( $CO_2$ ) geben.

MN18:

Bei Probe MN18 handelt es sich um eine Kupferblechelektrode, die geschliffen und poliert wurde. In Abbildung 109 sind die erhaltenen Chromatogramme zu sehen. Es ließen sich qualitativ drei Reduktionsprodukte nachweisen. Diese sind Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxid.

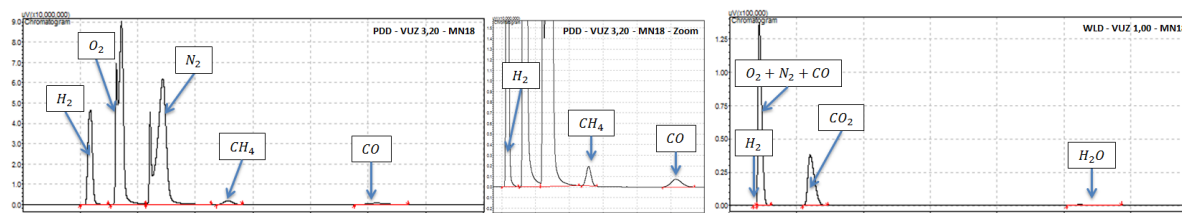


Abbildung 109: Chromatogramm Probe MN18 - PDD(links) / PDD-Zoom (mitte) / WLD (rechts)

Probe	Detektor	Peak#	Retentionszeit [min]	Produktgas	Peakfläche [ $\mu V^2$ ]
MN18	PDD	1	2,94	$H_2$	$6,30 \cdot 10^8$
		2	4,29	$O_2$	$1,63 \cdot 10^9$
		3	6,08	$N_2$	$1,88 \cdot 10^9$
		4	8,92	$CH_4$	$4,68 \cdot 10^7$
		5	15,37	$CO$	$4,14 \cdot 10^7$
	WLD	1	0,98	$H_2$	$1,78 \cdot 10^3$
		2	1,11	$O_2 + N_2 + CO$	$1,31 \cdot 10^6$
		3	3,01	$CO_2$	$6,56 \cdot 10^5$
		4	13,09	$H_2O$	$3,53 \cdot 10^4$

Tabelle 19: Peak-Kenngrößen und qualitative Zuordnung Probe MN18

Die peakrelevanten Daten sind in Tabelle 19 zu sehen. Aus den Peakflächen lassen sich nun wiederum die Konzentrationen und die Verteilung der Produkte berechnen.

Probe	Detektor		PDD			WLD	
			$H_2$	$CH_4$	$CO$	$CO_2$	$C_2H_4$
MN18	Peakfläche	[ $\mu V^2$ ]	6,30E+08	4,68E+07	4,14E+07	6,56E+05	-
	Konzentration	[ppm]	1,95E+05	2,16E+03	9,39E+03	6,47E+05	#WERT!
	Fehler	[ppm]	9,03E+03	1,51E+02	3,30E+02	9,67E+03	#WERT!
	Produktverteilung	%	8,04	0,09	0,39	26,69	#WERT!
	Fehler	%	0,37	0,01	0,01	0,4	#WERT!

Tabelle 20: Konzentrationen und prozentuale Produktverteilung Probe MN18

Die Produktverteilung ergab sich zu 8,04%  $H_2$  zu 0,09%  $CH_4$  zu 0,39%  $CO$ . Bezieht man die Peakflächen rein auf die Reduktionsprodukte, stellt sich eine Verteilung von 94,40%  $H_2$  zu 1,05%  $CH_4$  zu 4,55%  $CO$  dar.

MN19:

Probe MN19 besteht aus einer Kupferblechelektrode, die in konzentrierter Schwefelsäure

elektropoliert wurde. Die Reduktionsprodukte wurden gesammelt und über Gaschromatographie qualitativ und quantitativ detektiert. Abbildung 110 zeigt die Chromatogramme, Tabelle 20 die peakrelevanten Daten.

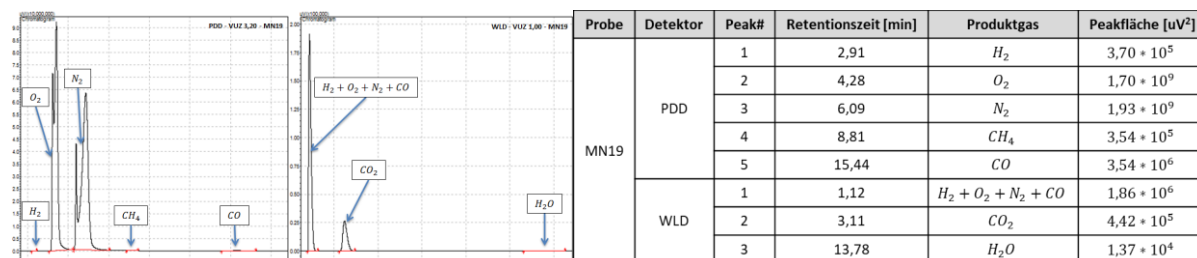


Abbildung 110: Chromatogramm Probe MN19 - PDD(links) / WLD (rechts) und Tabelle 21: Peak-Kenngrößen und Zuordnung Probe MN19

Die drei gefundenen Elektrolyse-Produkte sind Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxid. Die vorliegenden Konzentrationen und die Produktverhältnisse sind in Tabelle 22 zu sehen.

Probe	Detektor		PDD			WLD	
	Gas		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
MN19	Peakfläche	[uV²]	3,70E+05	3,54E+05	3,54E+06	4,42E+05	-
	Konzentration	[ppm]	1,29E+02	2,32E+01	7,68E+02	4,36E+05	#WERT!
	Fehler	[ppm]	6,31E+01	1,02E+01	1,04E+02	6,55E+03	#WERT!
	Produktverteilung	%	0,01	0	0,03	17,99	#WERT!
	Fehler	%	0	0	0	0,27	#WERT!

Tabelle 22: Konzentrationen und prozentuale Produktverteilung Probe MN19

Für die Produktverteilung ließen sich 0,01% H<sub>2</sub>, 0,001% CH<sub>4</sub> zu 0,03% CO bestimmen. Bezieht man die Peakflächen rein auf die Reduktionsprodukte, so stellt sich eine Verteilung von 14,01% H<sub>2</sub> zu 2,52% CH<sub>4</sub> zu 83,47% CO ein.

MN20:

Bei Probe MN20 handelt es sich um eine Kupferblechelektrode, die in Phosphorsäure elektropoliert wurde. Abbildung 111 zeigt Chromatogramme und Tabelle 23 peakrelevanten Daten.

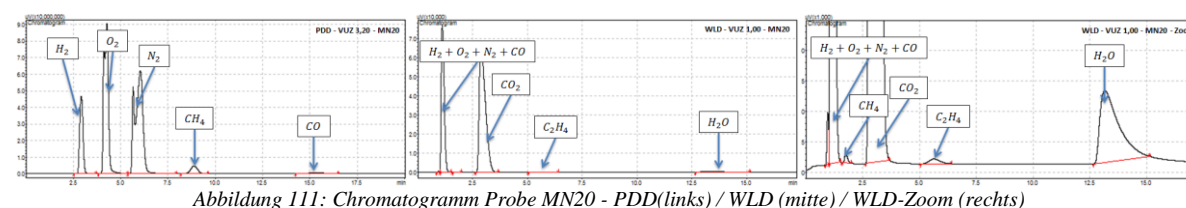


Abbildung 111: Chromatogramm Probe MN20 - PDD(links) / WLD (mitte) / WLD-Zoom (rechts)

Probe	Detektor	Peak#	Retentionszeit [min]	Produktgas	Peakfläche [uV²]
MN20	PDD	1	2,92	H <sub>2</sub>	5,86 · 10 <sup>8</sup>
		2	4,27	O <sub>2</sub>	1,54 · 10 <sup>9</sup>
		3	6,04	N <sub>2</sub>	1,83 · 10 <sup>9</sup>
		4	8,88	CH <sub>4</sub>	1,22 · 10 <sup>8</sup>
		5	15,34	CO	4,31 · 10 <sup>7</sup>
	WLD	1	0,96	H <sub>2</sub>	2,15 · 10 <sup>3</sup>
		2	1,11	O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> + CO	7,31 · 10 <sup>5</sup>
		3	1,75	CH <sub>4</sub>	6,78 · 10 <sup>2</sup>
		4	2,88	CO <sub>2</sub>	1,31 · 10 <sup>7</sup>
		5	5,62	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,28 · 10 <sup>3</sup>
		6	13,16	H <sub>2</sub> O	3,39 · 10 <sup>4</sup>

Tabelle 23: Peak-Kenngrößen und qualitative Zuordnung Probe MN20

Es konnten vier Produkte nachgewiesen werden, darunter Wasserstoff, Methan, Kohlendioxid und Ethylen. In Tabelle 24 sind die Konzentrationen und die Produktverteilung zu sehen.

Probe	Detektor	PDD			WLD	
MN20	Gas	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
	Peakfläche [uV <sup>2</sup> ]	5,86E+08	1,22E+08	4,31E+07	1,31E+06	1,28E+03
	Konzentration [ppm]	1,81E+05	5,60E+03	9,80E+03	1,30E+06	1,13E+03
	Fehler [ppm]	8,40E+03	3,77E+02	3,40E+02	1,93E+04	3,13E+01
	Produktverteilung %	7,47	0,23	0,4	53,51	0,05
	Fehler %	0,35	0,02	0,01	0,8	0

Tabelle 24: Konzentrationen und prozentuale Produktverteilung Probe MN20

Die Produktverteilung ergab sich zu 7,47% H<sub>2</sub> zu 0,23% CH<sub>4</sub> zu 0,40% CO zu 0,05% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Bezieht man die Peakflächen rein auf die Reduktionsprodukte, so stellt sich eine Verteilung von 91,64% H<sub>2</sub> zu 2,84% CH<sub>4</sub> zu 4,96% CO zu 0,57% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> dar.

MN21:

Bei Probe MN21 handelt es sich um eine Kupferblechprobe, die zuerst geschliffen und poliert und im Anschluss daran, zusätzlich noch elektropoliert wurde. Abbildung 112 enthält die Chromatogramme der Probe.

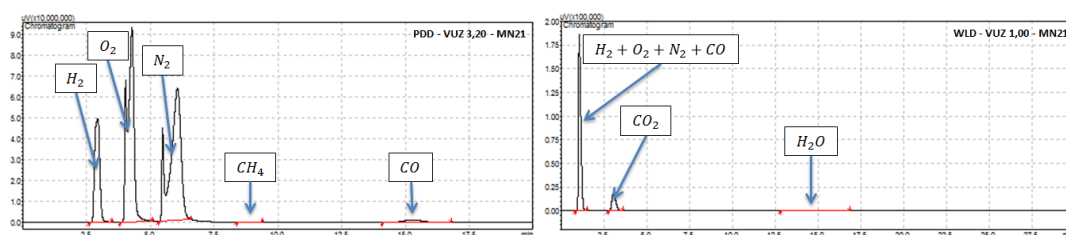


Abbildung 112: Chromatogramm Probe MN21 - PDD(links) / WLD (rechts)

Es konnten drei Reduktionsprodukte identifiziert werden, Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxid. Die peakrelevanten Daten sind in Tabelle 25 ersichtlich und in Tabelle 26 sind die Konzentrationen und die Produktverteilung zu sehen.

Probe	Detektor	Peak#	Retentionszeit [min]	Produktgas	Peakfläche [uV <sup>2</sup> ]
MN21	PDD	1	2,94	H <sub>2</sub>	6,96 * 10 <sup>8</sup>
		2	4,28	O <sub>2</sub>	1,65 * 10 <sup>9</sup>
		3	6,06	N <sub>2</sub>	1,84 * 10 <sup>9</sup>
		4	8,88	CH <sub>4</sub>	5,13 * 10 <sup>6</sup>
		5	15,28	CO	6,37 * 10 <sup>7</sup>
	WLD	1	1,06	H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> + CO	1,84 * 10 <sup>6</sup>
		2	3,06	CO <sub>2</sub>	3,00 * 10 <sup>5</sup>
		3	13,37	H <sub>2</sub> O	2,49 * 10 <sup>4</sup>

Tabelle 25: Peak-Kenngrößen und qualitative Zuordnung Probe MN21

Die Produktverteilung ergab sich zu 8,87% H<sub>2</sub> zu 0,01% CH<sub>4</sub> zu 0,60% CO. Bezieht man die Peakflächen rein auf die Reduktionsprodukte, so stellt sich eine Verteilung von 93,58% H<sub>2</sub> zu 0,11% CH<sub>4</sub> zu 6,31% CO dar.

Probe	Detektor		PDD			WLD	
MN21	Gas		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
	Peakfläche	[uV <sup>2</sup> ]	6,96E+08	5,13E+06	6,37E+07	3,00E+05	-
	Konzentration	[ppm]	2,15E+05	2,43E+02	1,45E+04	2,96E+05	#WERT!
	Fehler	[ppm]	9,96E+03	2,47E+01	4,63E+02	4,47E+03	#WERT!
	Produktverteilung	%	8,87	0,01	0,6	12,23	#WERT!
	Fehler	%	0,41	0	0,02	0,18	#WERT!

Tabelle 26:Konzentrationen und prozentuale Produktverteilung Probe MN21

MN25:

Probe MN25 bestand aus einer Kupferblechelektrode, die in konzentrierter Essigsäure elektropoliert wurde. Folgende Chromatogramme wurden aufgenommen (Abbildung 113).

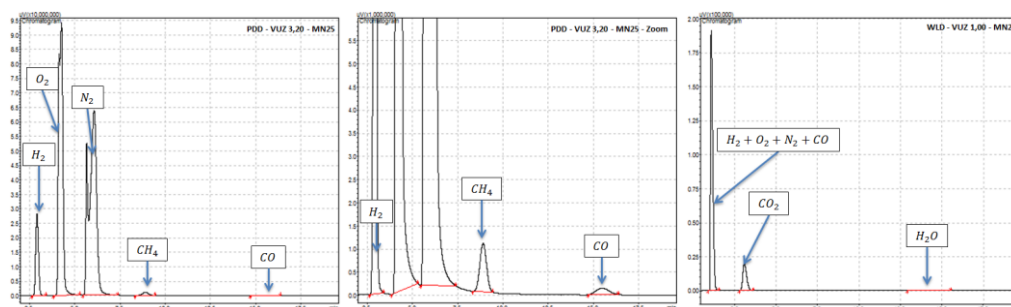


Abbildung 113: Chromatogramm Probe MN25 - PDD(links) / PDD-Zoom (mitte) / WLD (rechts)

Es konnten drei Reduktionsprodukte identifiziert werden, Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxid. Die peakrelevanten Daten der Chromatogramme sind in Tabelle 27 ersichtlich und in Tabelle 28 sind die Konzentrationen und die Produktverteilung der Probe MN25 zu sehen. Die aus den Chromatogrammen berechneten Anteile der Produkte sind 3,87% H<sub>2</sub> zu 0,05% CH<sub>4</sub> zu 0,07% CO.

Probe	Detektor	Peak#	Retentionszeit [min]	Produktgas	Peakfläche [uV <sup>2</sup> ]
MN25	PDD	1	2,92	H <sub>2</sub>	3,03 * 10 <sup>8</sup>
		2	4,27	O <sub>2</sub>	1,57 * 10 <sup>9</sup>
		3	6,07	N <sub>2</sub>	1,85 * 10 <sup>9</sup>
		4	8,91	CH <sub>4</sub>	2,70 * 10 <sup>7</sup>
		5	15,50	CO	8,03 * 10 <sup>6</sup>
	WLD	1	1,08	H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> + CO	1,85 * 10 <sup>6</sup>
		2	3,08	CO <sub>2</sub>	3,26 * 10 <sup>5</sup>
		3	13,53	H <sub>2</sub> O	1,67 * 10 <sup>4</sup>

Tabelle 27: Peak-Kenngrößen und qualitative Zuordnung Probe MN25

Probe	Detektor		PDD			WLD	
MN25	Gas		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
	Peakfläche	[uV <sup>2</sup> ]	3,03E+08	2,70E+07	8,03E+06	3,26E+05	-
	Konzentration	[ppm]	9,37E+04	1,25E+03	1,79E+03	3,22E+05	#WERT!
	Fehler	[ppm]	4,37E+03	9,08E+01	1,31E+02	4,85E+03	#WERT!
	Produktverteilung	%	3,87	0,05	0,07	13,27	#WERT!
	Fehler	%	0,18	0	0,01	#DIV/0!	#WERT!

Tabelle 28:Konzentrationen und prozentuale Produktverteilung Probe MN25

Bezieht man die Peakflächen rein auf die Reduktionsprodukte ändert sich die Verteilung zu 96,86% H<sub>2</sub>, 1,29% CH<sub>4</sub> und 1,85% CO dar.

MN26:

Bei Probe MN26 handelte es sich um Kupferblechelektrode, die in Phosphorsäure elektropoliert wurde. Im Gegensatz zu Probe MN20 wurde diese anstatt der üblichen 6min lediglich nur 10s bei 2,1V oxidiert. Die Chromatogramme der Produkte dieser Elektrode sind in Abbildung 114 zu sehen.

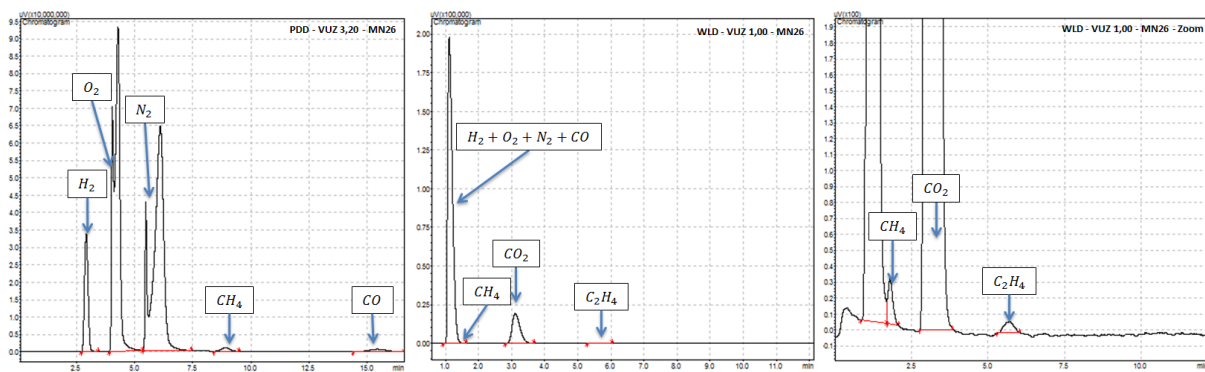


Abbildung 114: Chromatogramm Probe MN26 - PDD(links) / WLD (mitte) / WLD-Zoom (rechts)

Es konnten vier Reduktionsprodukte identifiziert und quantifiziert werden. Die peakrelevanten Daten sind in Tabelle 29 aufgelistet. Die Produkte der Elektrolyse waren Wasserstoff, Methan, Kohlendioxid und Ethylen.

Probe	Detektor	Peak#	Retentionszeit [min]	Produktgas	Peakfläche [uV²]
MN26	PDD	1	2,92	H <sub>2</sub>	3,62 * 10 <sup>8</sup>
		2	4,29	O <sub>2</sub>	1,69 * 10 <sup>9</sup>
		3	6,11	N <sub>2</sub>	1,88 * 10 <sup>9</sup>
		4	8,92	CH <sub>4</sub>	2,60 * 10 <sup>7</sup>
		5	15,44	CO	3,90 * 10 <sup>7</sup>
	WLD	1	1,11	H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> + CO	1,93 * 10 <sup>6</sup>
		2	1,80	CH <sub>4</sub>	3,16 * 10 <sup>2</sup>
		3	3,11	CO <sub>2</sub>	3,13 * 10 <sup>5</sup>
		4	5,70	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,57 * 10 <sup>2</sup>

Tabelle 29: Peak-Kenngrößen und qualitative Zuordnung Probe MN26

Aus den Peakflächen wurden über die Kalibrierkurven die Konzentrationen bestimmt und daraus wiederum die Produktverteilung (Tabelle 30).

Probe	Detektor		PDD			WLD	
			H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
MN26	Gas		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
	Peakfläche	[uV²]	3,62E+08	2,60E+07	3,90E+07	3,13E+05	1,57E+02
	Konzentration	[ppm]	1,12E+05	1,20E+03	8,86E+03	3,09E+05	2,28E+02
	Fehler	[ppm]	5,22E+03	8,78E+01	3,16E+02	4,66E+03	1,94E+01
	Produktverteilung	%	4,62	0,05	0,37	12,76	0,01
	Fehler	%	0,22	0	0,01	0,19	0

Tabelle 30: Konzentrationen und prozentuale Produktverteilung Probe MN26

Die Produktverteilung ergab sich zu 4,62% H<sub>2</sub> zu 0,05% CH<sub>4</sub> zu 0,39% CO zu 0,01% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Bezieht man die Peakflächen rein auf die Reduktionsprodukte stellt sich eine Verteilung von 91,59% H<sub>2</sub> zu 0,98% CH<sub>4</sub> zu 7,24% CO zu 0,19% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> dar.

## C. 6. Zusammenfassung PEM-Elektrolysezelle

Zum Abschluss von Teil C hier eine kurze Zusammenfassung der durchgeführten Messungen. Anhand von pH-Messungen wurde das Konzentrationsfenster des Elektrolyten ermittelt, in dem die Elektrolyse ablaufen sollte. Hierbei musste ein zu geringer pH vermieden werden, um eine hohe Protonenkonzentration zu vermeiden und somit die HER zu unterdrücken. Auf der anderen Seite wird der pH-Wert, durch die Sättigung des Elektrolyten, nach unten zu niedrigeren pH-Werten hin verschoben. Nach Untersuchung verschieden konzentrierter Elektrolyte, erfüllten  $KHCO_3$ -Lösungen, mit einer Konzentration zwischen 0,05M und 1M, die benötigten Anforderungen an diese. Nach vollständiger Sättigung, erreichte man hiermit einen pH-Bereich von 6,8-7, wodurch die Anforderungen erfüllt wurden. In der Zelle wurden sowohl Kupferblech-, als auch Kupferwollelektroden vermessen. Die Röntgendiffraktogramme und REM-Aufnahmen der Ausgangsmaterialien waren unauffällig. Über chronoamperometrische und cyclovoltammetrische Messungen wurden von ausgewählten Proben Strom-Spannungs-Kurven aufgenommen, um die Potenzialstufen der Reduktion zu verdeutlichen und um eine Diffusionslimitierung in dem bei den Messungen durchgeführten Potenzialbereich, auszuschließen.

Es konnten zwei Stufen bei der Reduktion identifiziert werden und es konnte weit über die Elektrolysespannung von -2,5V hinaus keine Stofftransport-Limitierung des Stromes festgestellt werden. Zur Analyse der Produktgase wurde ein Gaschromatograph über zwei Umbauphasen, entsprechend der Bedürfnisse der  $CO_2$ -Reduktion, umgerüstet und modifiziert. Hierzu wurde im Anschluss daran die Ventilumschaltzeit ermittelt, welche eine Trennung und Analyse des kompletten Produktgemisches ermöglicht und entsprechende Messprogramme entwickelt. Es wurden für die qualitative Analyse entsprechende Reinstgase vermessen und so eine Referenzkarte der Retentionszeiten für dieses System entwickelt. Es wurde ein Analysetestgas, in Anlehnung an eine reale Produktgasverteilung der Elektrolyse des  $CO_2$ 's, hergestellt und erfolgreich vermessen. Alle Gase wurden basisliniengetrennt detektiert. Danach wurden für die quantitative Analyse Gasgemische der Reinstgase in verschiedenen Konzentrationen hergestellt. Diese wurden am GC analysiert und über die bestimmten Peakflächen wurden Kalibriergeraden erstellt. Anhand der Kalibriergeraden konnte nunmehr bei zukünftigen Messungen die Konzentration über die lineare Regression berechnet werden. Zudem wurden über die Konzentrationen die prozentualen Produktverteilungen bestimmt, welche eine Aussage über die Effizienz der Elektrolyse zulassen. Die vermessenen Proben

wurden über zwei grundlegende abrasive Verfahren modifiziert. Zum einen über mechanisches Schleifen und Polieren, zum anderen über Elektropolieren in verschiedenen Säuren und auch über verschiedene Zeitintervalle. Danach wurden die Elektroden in der PEM-Elektrolysezelle vermessen, die Stromdichten bestimmt und die erzeugten Produktgase qualitativ und quantitativ im Gaschromatographen analysiert. Es zeigte sich, dass die elektropolierten Elektroden, im Vergleich zu den mechanisch bearbeiteten, geringere Stromdichten lieferten.

Probe	Modifikation	Stromdichte [ $\frac{mA}{cm^2}$ ]	Probe	Modifikation	Stromdichte [ $\frac{mA}{cm^2}$ ]
MN18	G+P	245,2	MN19	E - $H_2SO_4$	134,9
MN20	E	134,6	MN25	E - $CH_3COOH$	207,6
MN21	G+P+E	185,4	MN26	E - $H_3PO_4$	163,1

Tabelle 31: Übersicht Stromdichten ausgewählter Proben wässrige PEM-Elektrolysezelle

Weiter nahm, mit Erhöhung der Säurestärke und der Dauer beim Elektropolieren, die Stromdichte ab. Dies ließ sich auf die zunehmende Oxidation der elektrochemisch aktiven Oberfläche zurückführen. Somit lieferten schwache Säuren wie Essigsäure und kürzere Potenzialintervalle höhere Ströme. Die höchsten Stromdichten erhielt man bei den Proben, deren Oberfläche lediglich mechanisch geschliffen und poliert wurde. Betrachtet man sich die Produktverteilungen, so lässt sich sagen, dass die Reduktion in dem entwickelten und aufgebauten Zellsystem erfolgreich durchgeführt wurde. Aus dem Eduktgas Kohlendioxid konnte bei den durchgeführten Messungen sowohl Methan, Kohlenmonoxid, als auch Ethylene synthetisiert werden. Die Ausbeuten der Produktgase zeigten, dass bei keiner Elektrolyse die HER komplett unterdrückt werden konnte, diese aber auch nur in sehr geringem Maße auftrat.

Probe	$H_2$ [%]	$CH_4$ [%]	CO [%]	$C_2H_4$ [%]	Rest [%]
MN17	$7,83 \pm 0,36$	$0,02 \pm 0,002$	$3,37 \pm 0,09$	-	$88,75 \pm 0,90$
MN18	$8,04 \pm 0,37$	$0,09 \pm 0,01$	$0,39 \pm 0,01$	-	$91,48 \pm 0,40$
MN19	$0,01 \pm 0,003$	$0,001 \pm 0,0004$	$0,03 \pm 0,004$	-	$99,96 \pm 0,27$
MN20	$7,47 \pm 0,35$	$0,23 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,001$	$91,85 \pm 0,80$
MN21	$8,87 \pm 0,41$	$0,01 \pm 0,001$	$0,60 \pm 0,02$	-	$90,52 \pm 0,18$
MN25	$3,87 \pm 0,18$	$0,05 \pm 0,004$	$0,07 \pm 0,01$	-	$96,01 \pm 0,20$
MN26	$4,62 \pm 0,22$	$0,05 \pm 0,004$	$0,37 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,001$	$94,95 \pm 0,19$

Tabelle 32: Übersicht der prozentualen Produktverteilungen ausgewählter Proben wässrige PEM-Elektrolysezelle

Die geringen Ausbeuten rühren zum Teil auch daher, dass die Löslichkeit des  $CO_2$ 's in wässrigen Elektrolyten relativ niedrig ist. Darüber hinaus besteht noch optimierungsbedarf an

Elektrodenvorbereitung, Gasspeicherung und Überführung zur Injektion im Gaschromatographen. Hier ließ sich eine Verdünnung der Produktgase durch Luft nicht vermeiden. Zudem wurden vermehrt bei den Kupferwollproben nach der Elektrolyse Korrosionsprobleme beobachtet. Dies betraf auch den Elektrolyten, der hierbei durch kupferbasierte Ionen verunreinigt wurde. Dies hatte aber nur geringen Einfluss auf Effizienz oder Produktverteilung. Die aufgetretenen Phasen an den Elektroden wurden anhand von XRD und EDX identifiziert und es wurden REM-Aufnahmen der Oberfläche angefertigt. Durch die Reduktion der Verweilzeit der Elektroden während der Sättigungsphase war die Elektrode dem Elektrolyten kürzer ausgesetzt und durch den späteren Einbau hatte sich der pH-Wert des Elektrolyten von basischen Werten bereits in den Neutralbereich verschoben. Abschließend lässt sich sagen, dass das Proof-of-Principle geleistet und erfolgreich ein Testsystem auf wässriger Basis entwickelt wurde, um die Reduktion von Kohlendioxid durchzuführen. Es konnte der Einfluss verschiedener Systemparameter identifiziert und optimiert, sowie eine Grundlage für weiterführende Arbeiten geschaffen werden.



## Teil D: Gasförmige Zelle zur elektrochemischen CO<sub>2</sub>-Reduktion

Im Teil D folgen nun die Ergebnisse, der in Teil B der Durchführung beschriebenen Synthese- und Analysetechniken. Am Ende von Teil D folgt in Kapitel D.6 eine vergleichende Zusammenfassung der Ergebnisse der Elektroden der Dampfelektrolysezelle.

### D. 1. Ermittlung der Spülzeiten der Dampfelektrolyseanlage

Entsprechend der Anlagengröße der Dampfelektrolyseanlage muss hier das relativ hohe Totvolumen innerhalb des Rohrsystems beachtet werden. Um Verdünnungen oder Verunreinigungen der Produktgase durch Luft oder sonstige Laborgase zu minimieren wurden die Systemspülzeiten vor den Messungen optimiert. Dies wurde durch die zeitliche Analyse von Chromatogrammen aus dem reinen Trägergasstrom (CO<sub>2</sub>) und der Analyse der detektierten Peakflächen für O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> beobachtet (Abbildung 115).

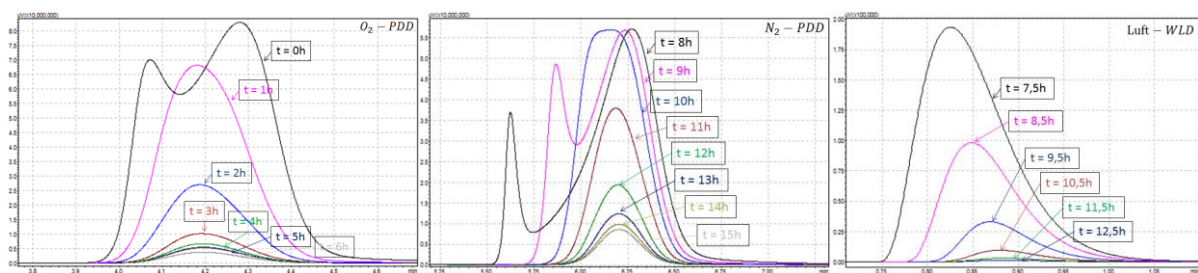


Abbildung 115: Chromatogramme der Luft-Peaks über mehrere Stunden - PDD O<sub>2</sub> (links) / PDD N<sub>2</sub> (mitte) / WLD Luft (rechts)

Trägt man die Peakflächen gegen die Zeit auf, erkennt man, dass die Luftpeaks bei beiden Detektoren zu Beginn abfallen und danach einem Grenzwert entgegen streben (Abbildung 116).

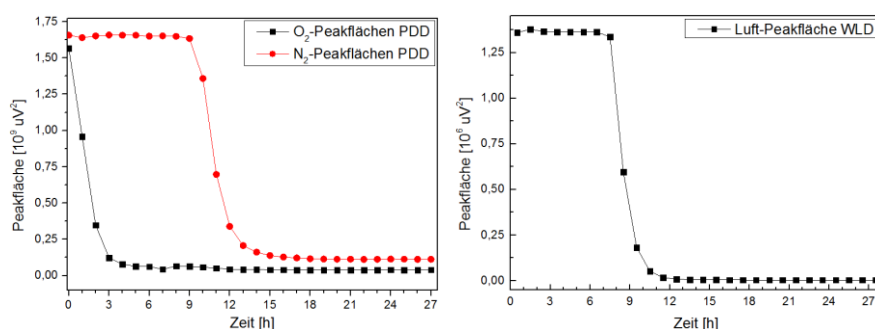


Abbildung 116: Peakflächen-Zeit-Diagramme der beiden Detektoren für Luft

Um eine weitere Reduktion der Luftmenge im System zu erreichen, müsste man über mehrere Tage spülen, was in keiner Relation zur Messdauer steht. Der Großteil der Luft ist nach 12-13h aus dem System entfernt, wodurch die Spülzeit nach jedem Öffnen des Systems, vor einer Messung, eingehalten wurde. Es wurde in der Regel über Nacht gespült, um eine bestmögliche Reduzierung von Fremdgasen zu gewährleisten.

## D. 2. MEA nach Variante A

Wie in Kapitel B.2.1 beschrieben, wurden verschiedene Varianten genutzt, um die Membran-Elektroden-Einheit herzustellen. In diesem Teil werden die Ergebnisse der Methode A, also die Dispergierung des partikulären Kupfers direkt bei der Tintenherstellung, beschrieben. Es wurde durch den Einsatz von unterschiedlichen Beladungsmengen, also unterschiedliche Mengen an eingemischten Kupferpartikeln, die Auswirkung auf Konzentration und Produktverteilung untersucht. Zudem wurde versucht, durch Variation der Befeuchtung oder der Zelltemperatur, die Verteilung zu optimieren und die Ausbeuten der Produkte zu erhöhen.

Probe	FS [%]	Beladung [ $\frac{mg}{cm^2}$ ]	$T_{Heiz-Anode}$ [°C]	$T_{Heiz-Kathode}$ [°C]	Taupunkt [°C]	R.H. [%]	A.H. [ $\frac{g}{cm^3}$ ]	$T_{Zelle}$ [°C]	$v_{Anode}$ [ $\frac{mL}{min}$ ]	$v_{Kathode}$ [ $\frac{mL}{min}$ ]
MN63	2	1000	100	RT	75	37,8	224,3	80	20	14
MN66	2	750	60	RT	75	100	129,6	80	20	14
MN68	2	750	80	RT	75	81,3	237,0	80	20	14
MN71	2	25	100	100	45	9,4	55,8	70	20	14
MN72	2	1000	100	100	55	15,4	91,4	60	20	14
MN73	2	25	100	100	65	24,5	145,4	70	20	14
MN74	4	3	100	RT	75	37,8	224,3	80	20	14
MN75	4	3	80	80	75	81,3	237,0	80	20	14

Tabelle 33: Elektrolyseparameter MEA Variante A

Exemplarisch sind für Probe MN63 nachfolgend die aufgenommenen Chromatogramme und ausgewerteten Konzentrationen abgebildet. Im Anschluss daran, ist die Produktverteilung bezogen auf das Edukt ( $CO_2$ ) und auf die detektierten Produkte selbst dargestellt. In den nachfolgenden Messungen werden lediglich der Konzentrationsverlauf und die Produktverteilungen innerhalb des Batch-Betriebs der MEA gezeigt.

### MN63

Es wurden im Batch-Betrieb an beiden Detektoren jeweils zu drei verschiedenen Zeiten Messungen durchgeführt. Die erhaltenen Chromatogramme vom PDD sind in Abbildung 117 und vom WLD in Abbildung 118 abgebildet.

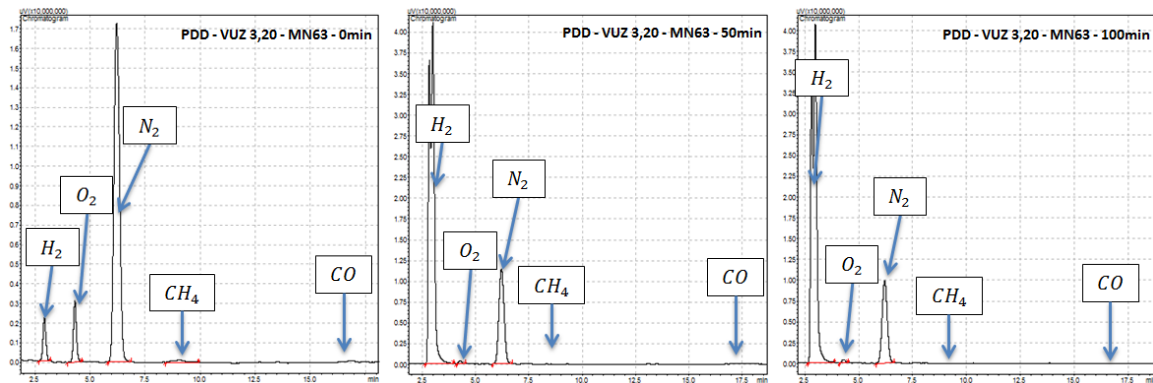


Abbildung 117: Chromatogramme PDD MEA MN63 - 0min (links) / 50min (mitte) / 100min (rechts)

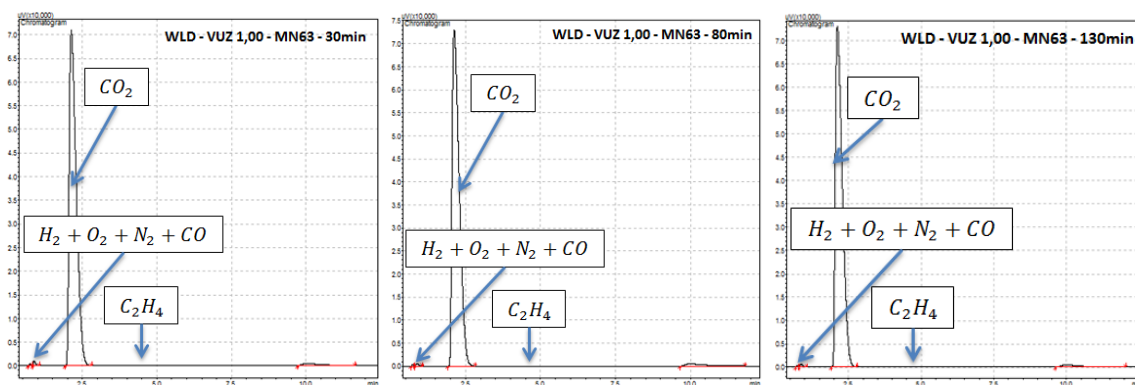


Abbildung 118: Chromatogramme WLD MEA MN63 - 30min (links) / 80min (mitte) / 130min (rechts)

Qualitativ brachte die Elektrolyse geringe Mengen Methan und als Nebenprodukt Wasserstoff hervor. Kohlenmonoxid und Ethylen wurden nicht gefunden. Die charakteristischen Daten der aufgenommenen Peaks sind in Tabelle 34 aufgelistet.

Name	Zeit in min	Detektor	Peak	Retentionszeit	Peakfläche	Peakhöhe	Konz. in ppm	$\Delta c$ in ppm	PV in %	Fehler PV in %
MN63	0	PDD	H2	2,93	2,03E+07	2181614.5	6,42E+02	8,67E+01	2,65E-02	3,58E-03
MN63	0	PDD	O2	4,31	2,89E+07	3105232.0	-	-	-	-
MN63	0	PDD	N2	6,21	3,05E+08	17257000.1	-	-	-	-
MN63	0	PDD	CH4	9,09	5,29E+06	117621.9	3,13E+01	1,08E+01	1,29E-03	4,44E-04
MN63	0	PDD	CO	-	-	-	#WERT!	#WERT!	#WERT!	#WERT!
MN63	30	WLD	CO2	2,13	1,18E+06	7,09E+04	1,16E+06	7,78E+01	4,78E+01	3,21E-03
MN63	30	WLD	C2H4	-	-	-	#WERT!	#WERT!	#WERT!	#WERT!
MN63	50	PDD	H2	2,99	6,73E+08	4,11E+07	2,08E+04	1,02E+03	8,59E-01	4,19E-02
MN63	50	PDD	O2	4,26	3,87E+06	3,74E+05	-	-	-	-
MN63	50	PDD	N2	6,21	1,93E+08	1,14E+07	-	-	-	-
MN63	50	PDD	CH4	-	-	-	#WERT!	#WERT!	#WERT!	#WERT!
MN63	50	PDD	CO	-	-	-	#WERT!	#WERT!	#WERT!	#WERT!
MN63	80	WLD	CO2	2,12	1,22E+06	7,29E+04	1,20E+06	7,78E+01	4,96E+01	3,21E-03
MN63	80	WLD	C2H4	-	-	-	#WERT!	#WERT!	#WERT!	#WERT!
MN63	100	PDD	H2	2,99	6,60E+08	4,07E+07	2,04E+04	9,98E+02	8,42E-01	4,11E-02
MN63	100	PDD	O2	4,30	4,21E+06	3,83E+05	-	-	-	-
MN63	100	PDD	N2	6,21	1,64E+08	9,84E+06	-	-	-	-
MN63	100	PDD	CH4	-	-	-	#WERT!	#WERT!	#WERT!	#WERT!
MN63	100	PDD	CO	-	-	-	#WERT!	#WERT!	#WERT!	#WERT!
MN63	130	WLD	CO2	2,12	1,22E+06	7,31E+04	1,21E+06	7,78E+01	4,97E+01	3,21E-03
MN63	130	WLD	C2H4	-	-	-	#WERT!	#WERT!	#WERT!	#WERT!

Tabelle 34: Peakrelevante Daten der am GC vermessenen MEA MN63

In den nachfolgenden Messungen werden die Tabellen der GC-Daten nicht mehr gezeigt. Über die Kalibrierkurven wurden die Konzentrationen aus den Peakflächen bestimmt. Diese sind in Abbildung 119 gegen die Zeit aufgetragen.

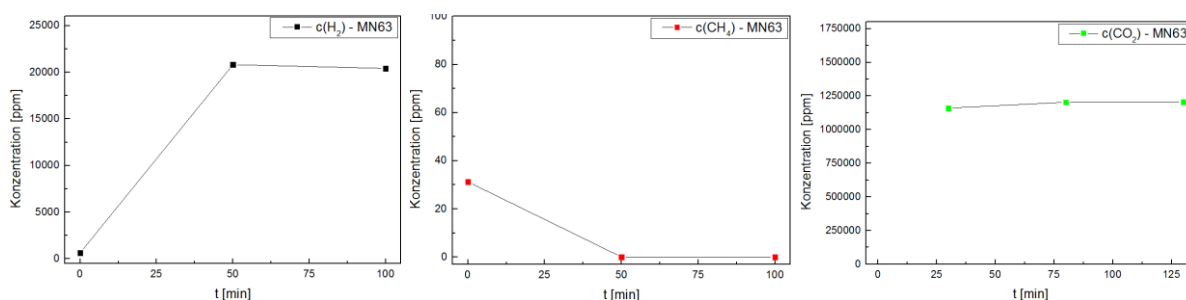


Abbildung 119: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN63 - H<sub>2</sub> (links) / CH<sub>4</sub> (mitte) / CO<sub>2</sub> (rechts)

Wie man anhand der Chromatogramme bereits gesehen hat, sind geringe Mengen Methan vorhanden, die aber bereits zum Zeitpunkt der zweiten Messung, unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Wasserstoff wurde hingegen bei der ersten Messung kaum detektiert, aber etabliert sich danach. Betrachtet man die Produktverteilung (Abbildung 120), sind weder Methan noch Wasserstoff in großen Mengen vorhanden.

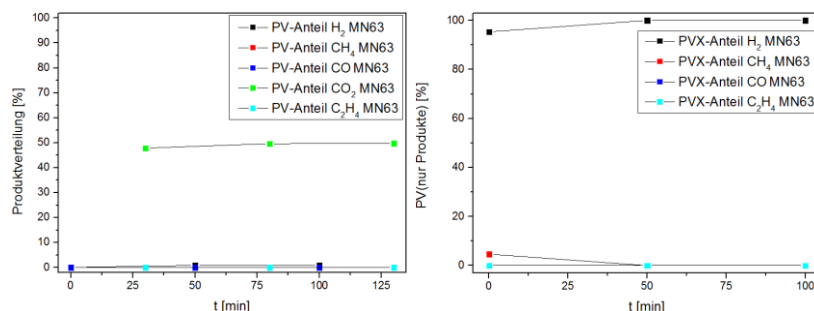


Abbildung 120: Produktverteilungen MEA MN63 - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

Die prozentualen Werte sind im Mittel 0,58% für Wasserstoff, 0,001% für Methan und 49,06% für Kohlendioxid. Rein auf die Produkte bezogen erhielt man im Mittel 98,45% Wasserstoff zu 4,64% Methan.

## MN66

MEA MN66 brachte als Reduktionsprodukte geringe Mengen an Methan und Kohlenmonoxid hervor (Abbildung 121 - Abbildung 122). Darüber hinaus konnte wieder Wasserstoff als Ergebnis der Reduktion der Protonen detektiert werden.

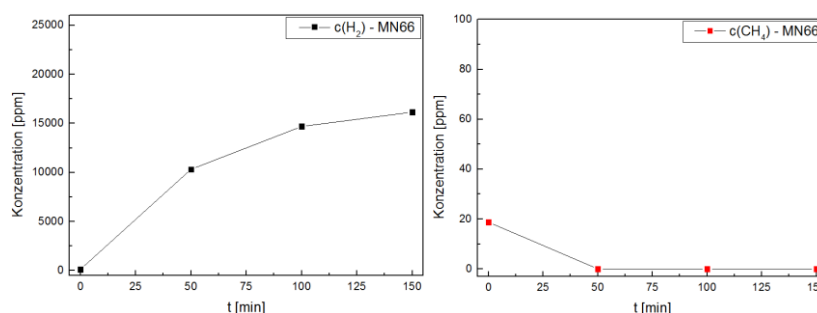


Abbildung 121: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN66 -  $H_2$  (links) /  $CH_4$  (rechts)

Im Verlauf des Batches stellt man fest, dass Methan nur zu Beginn der Elektrolyse gebildet wird und  $CO$  ebenfalls zu Beginn die höchste Konzentration hat. Dahingegen liegt Wasserstoff am Anfang der Reaktion nur im Spurenbereich vor und nimmt im Verlauf der Messungen zu. Kohlenmonoxid nimmt zunächst ab, stabilisiert sich aber wieder ab der dritten Messung. Ethylen konnte nicht gefunden werden.

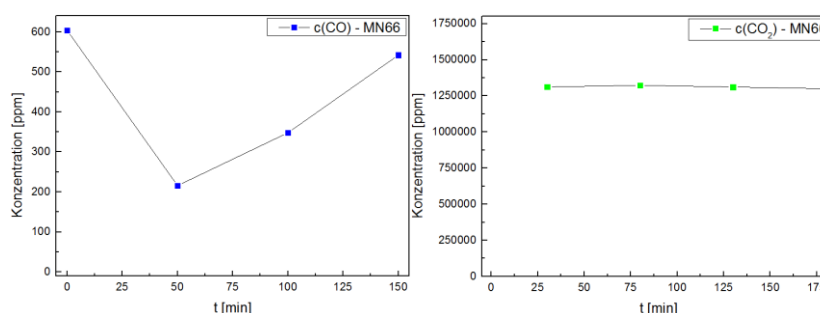


Abbildung 122: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN66 -  $CO$  (links) /  $CO_2$  (rechts)

Setzt man die Konzentrationen wieder in Relation zum Edukt Kohlendioxid, so erhält man die Produktverteilung (Abbildung 123). Es wurden im Mittel 0,43% Wasserstoff, 0,001% Methan, 0,02% Kohlenmonoxid und 54,11% Kohlendioxid bestimmt. Die Produktverteilung, bezogen auf die erzeugten Gase, errechnete sich im Mittel zu 77,07% Wasserstoff zu 2,53% Methan und 22,30% Kohlenmonoxid.

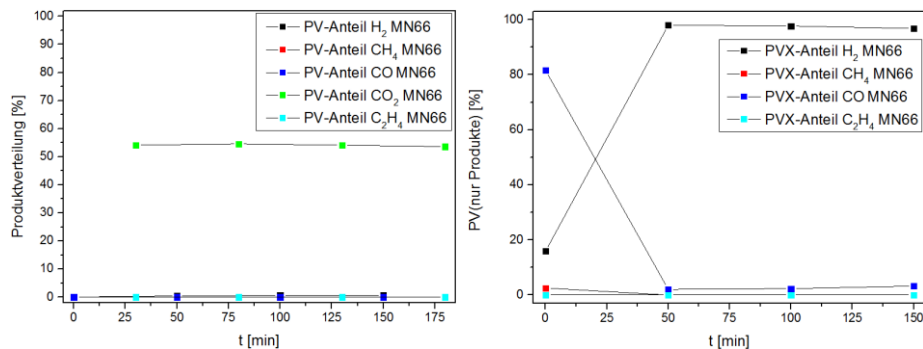


Abbildung 123: Produktverteilungen MEA MN66 - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

Durch das Abfallen der Konzentration von Methan und Kohlenmonoxid nach den ersten Messungen des Batchs und das gleichzeitige Ansteigen der Wasserstoffmenge dreht sich die Produktverteilung innerhalb der Messzeit um.

## MN68

Die aus den Peakflächen der Chromatogramme erhaltenen Konzentrationen der detektierten Produkte sind in Abbildung 124 abgebildet. Es konnte CO und H<sub>2</sub> produziert werden. Die anfänglich relativ hohen CO-Gehalte nahmen stark ab und waren ab der zweiten Messung bereits im Hintergrundrauschen verschwunden. Wasserstoff nahm in seiner Konzentration leicht zu und wurde danach konstant generiert.

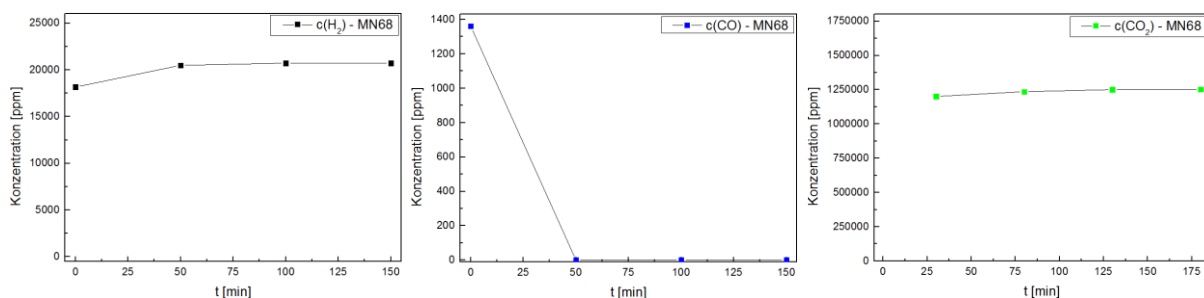


Abbildung 124: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN68 - H<sub>2</sub> (links) / CO (Mitte) / CO<sub>2</sub> (rechts)

Die Produktverteilung ergab für H<sub>2</sub> einen prozentualen Anteil von 0,83%, für CO einen Anteil von 0,06% und für CO<sub>2</sub> 50,93%.

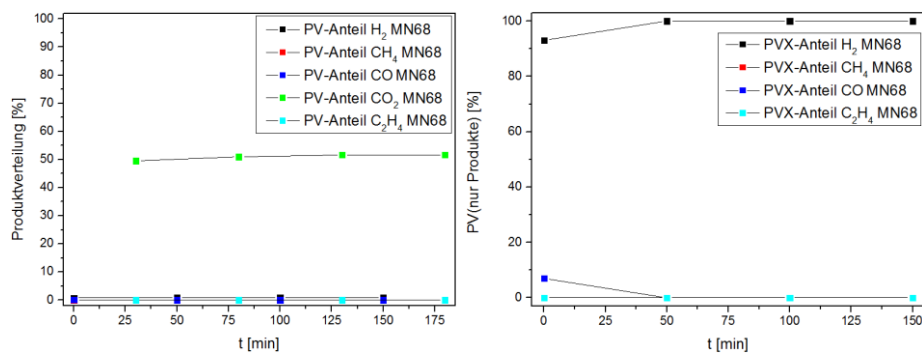


Abbildung 125: Produktverteilungen MEA MN68 - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

Die prozentualen Verhältnisse innerhalb der generierten Gase sind im Mittel 98,26% Wasserstoff und 6,97% Kohlenmonoxid.

## MN71

Die aus den peakrelevanten Daten der aufgenommenen Chromatogramme berechneten Konzentrationen der detektierten Gase sind in Abbildung 126 und Abbildung 128 ersichtlich. Es wurden geringe Mengen Methan, Kohlenmonoxid und Wasserstoff als Produkte der Elektrolyse gefunden. Sonstige Gase liegen, sofern trotzdem gebildet, unterhalb der Nachweisgrenze.

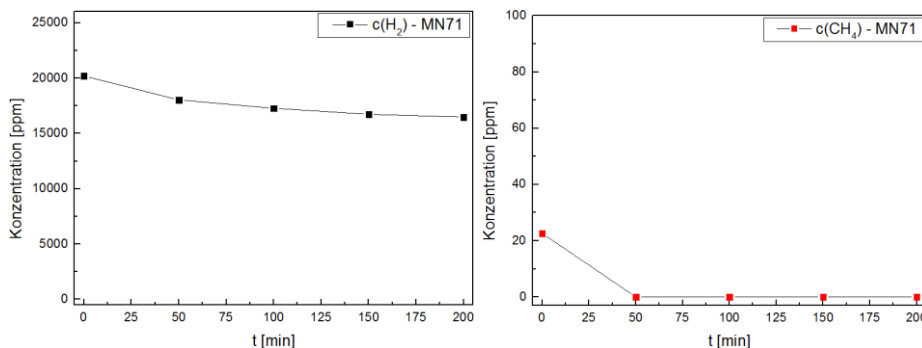


Abbildung 126: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN71 - H<sub>2</sub> (links) / CH<sub>4</sub> (rechts)

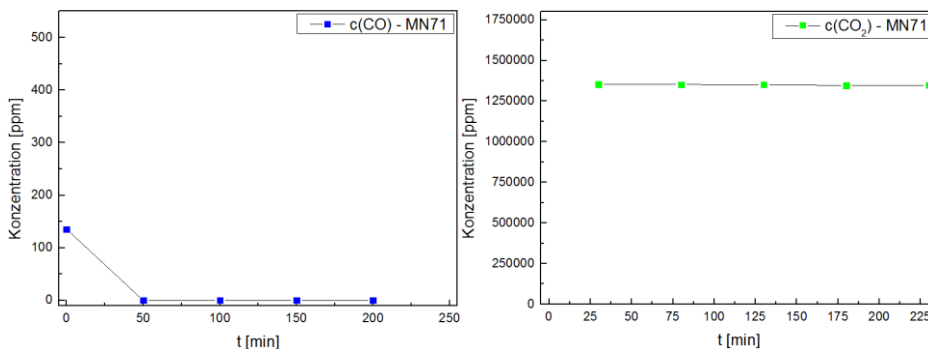


Abbildung 127: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN71 - CO (links) / CO<sub>2</sub> (rechts)

Aus den Konzentrationen der gefundenen Gase lässt sich die Produktverteilung in Bezug auf das Edukt und in Bezug auf die Produkte selbst generieren (Abbildung 128).

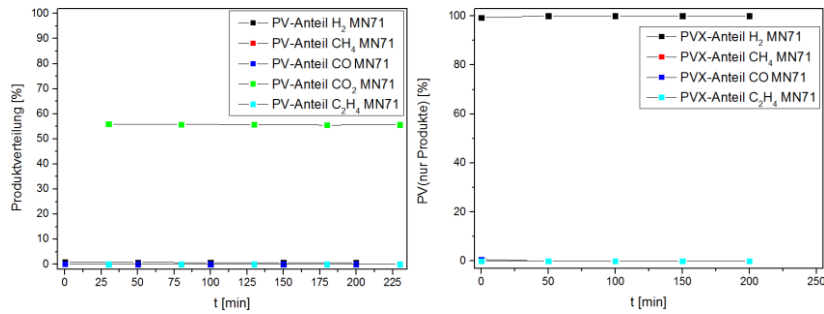


Abbildung 128: Produktverteilungen MEA MN71 - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

Die Produktverteilung berechnet sich im Mittel zu 0,73%  $H_2$ , 0,001%  $CH_4$ , 0,001% Kohlenmonoxid und 55,70%  $CO_2$ . Rein auf die Produkte bezogen bedeutet dies im Mittel 99,844%  $H_2$ , 0,02%  $CH_4$  und 0,13% CO.

## MN72

Die peakrelevanten Daten wurden aus den Chromatogrammen der gemessenen MEA MN72 ermittelt. Die daraus bestimmten Konzentrationen sind in Abbildung 129 und Abbildung 130 dargestellt. Es konnten geringe Mengen Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxid nachgewiesen werden. Darüber hinaus fällt auf, dass CO, im Vergleich zu den vorherigen Proben, in höherer und  $CO_2$  in relativ niedriger Konzentration vorliegen.

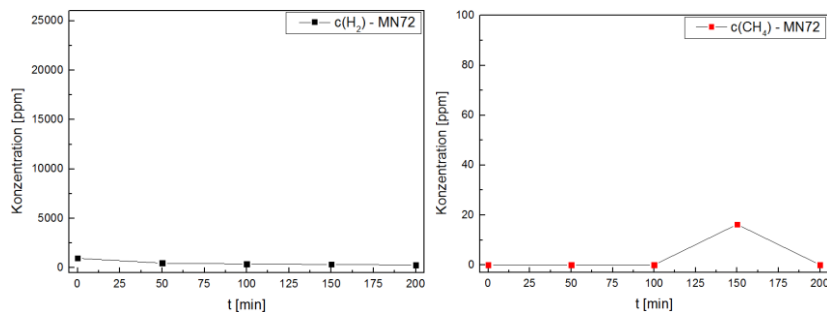


Abbildung 129: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN72 -  $H_2$  (links) /  $CH_4$  (rechts)

Der Gehalt an Wasserstoff nahm über den Verlauf des Batches leicht ab, ebenso wie der von Kohlendioxid. Durch die stark rauschende Basislinie, konnte die Konzentration über die mittleren Messungen nicht eindeutig bestimmt werden.

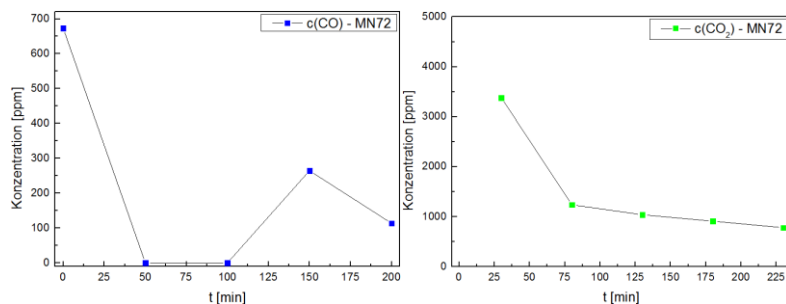


Abbildung 130: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN72 - CO (links) /  $CO_2$  (rechts)



Daher kommt es zum Einbruch des Konzentrationsverlaufs bei CO und es konnte bei Methan in den ersten Messungen keine eindeutige Peakfläche zugeordnet werden, da diese von der Basislinie überlagert wurde. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 131 Ausschnitte der Chromatogramme.

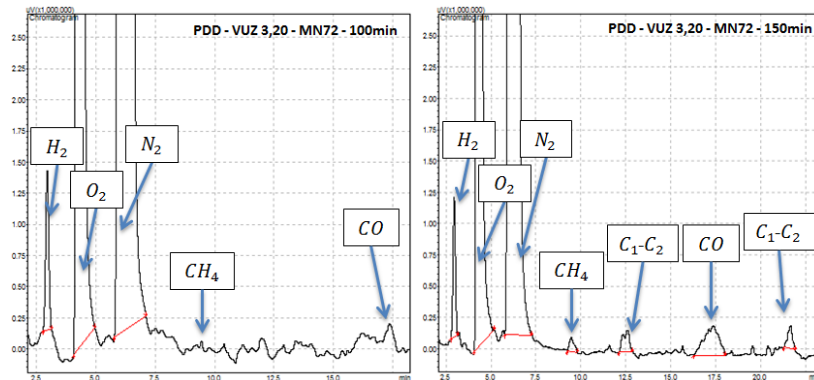


Abbildung 131: Chromatogramm des PDD der Elektrolyse an MEA MN72 - 100min (links) / 150min (rechts)

Deutet man den Trend der übrigen Messungen, nehmen die Gehalte von CO und CH<sub>4</sub> über den Batch ab. Die relativ niedrige Konzentration an CO<sub>2</sub> legt aber nahe, dass hier noch andere Produkte gebildet wurden, die zu einem Schwanken der Basislinie und Überfluten des Detektors geführt haben. Dies wird auch durch die Chromatogramme belegt.

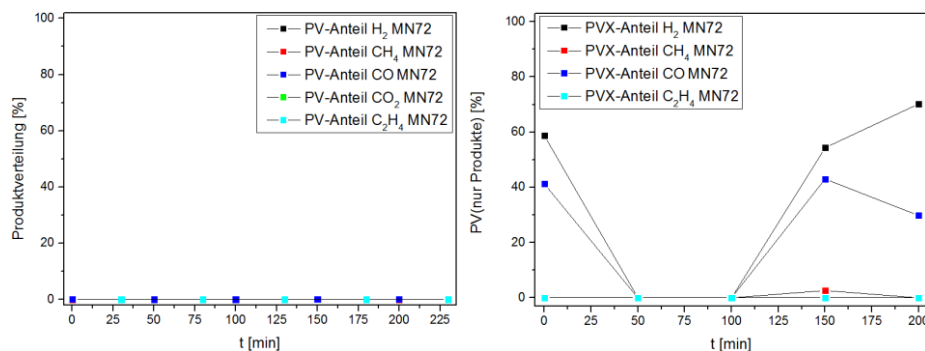


Abbildung 132: Produktverteilungen MEA MN72 - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

Die Produktverteilungen spiegeln den unsteten Konzentrationsverlauf wieder. Im Verhältnis zum Edukt Kohlendioxid sind die Anteile alle relativ niedrig, im Mittel bei 0,02% H<sub>2</sub>, 0,001% CH<sub>4</sub>, 0,01% CO und 0,06% CO<sub>2</sub>. Daher liegen auch die PVX-Anteile, die sich nur auf die Produkte beziehen, im Mittel bei 76,66% Wasserstoff zu 0,53% Methan zu 22,82% Kohlenmonoxid.

## MN73

Die aus den peakrelevanten Daten berechneten Konzentrationen der detektierten Gase sind in Abbildung 133 ersichtlich. Es wurde Wasserstoff und Kohlenmonoxid als Produkte der Elektrolyse



gefunden. Die Konzentration an Kohlendioxid lag relativ niedrig und die Gehalte an  $H_2$  und CO nahmen erst im Verlauf des Batchs stetig zu. Sonstige Gase lagen, sofern gebildet, unterhalb der Nachweisgrenze.

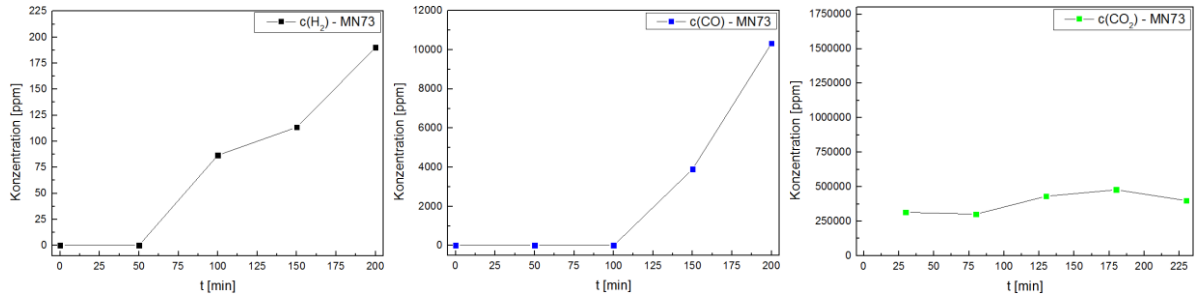


Abbildung 133: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN73 -  $H_2$  (links) / CO (mitte) /  $CO_2$  (rechts)

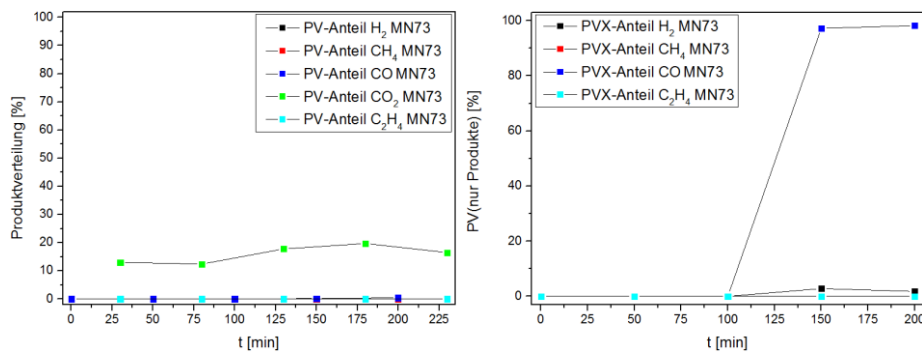


Abbildung 134: Produktverteilungen MEA MN73 - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

Die Produktverteilung berechnet sich zu 0,02%  $H_2$ , 0,29% CO und 15,86%  $CO_2$ . Bezogen auf die Produkte alleine, sind es im Mittel 34,88%  $H_2$  zu 65,12% CO.

## MN74

MEA MN74 brachte als Reduktionsprodukte geringe Mengen an Wasserstoff und relativ hohe Mengen an Kohlenmonoxid hervor (Abbildung 186Abbildung 135).

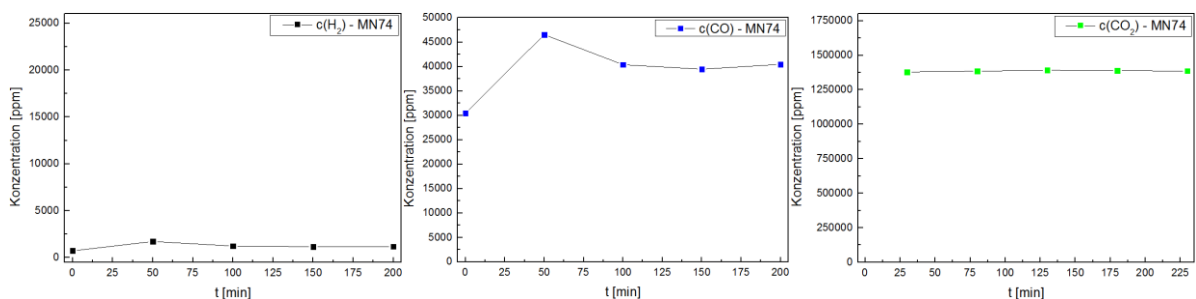


Abbildung 135: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN74 -  $H_2$  (links) / CO (mitte) /  $CO_2$  (rechts)

Setzt man die Konzentrationen wieder in Relation zum Edukt Kohlendioxid, so erhält man die Produktverteilung (Abbildung 136). Es wurden im Mittel 0,25% Wasserstoff, 1,63% Kohlenmonoxid und 57,16% Kohlendioxid bestimmt.

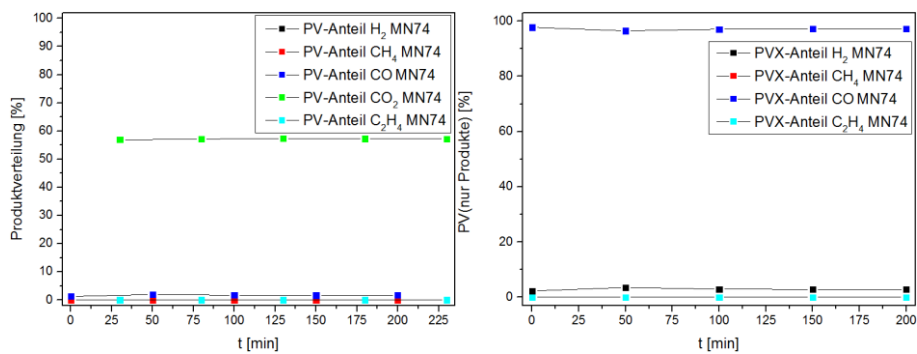


Abbildung 136: Produktverteilungen MEA MN74 - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

Die Produktverteilung, bezogen auf die erzeugten Gase, errechnete sich im Mittel zu 2,89% Wasserstoff zu 97,11% Kohlenmonoxid.

## MN75

Die bestimmten Gase der Elektrolyse mit MEA MN75 waren Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Methan und Ethylen konnten nicht gefunden werden. Die umgerechneten Konzentrationen über den Verlauf des Batches sind in Abbildung 137-Abbildung 138 und die Produktverteilungen in Abbildung 139 zu sehen.

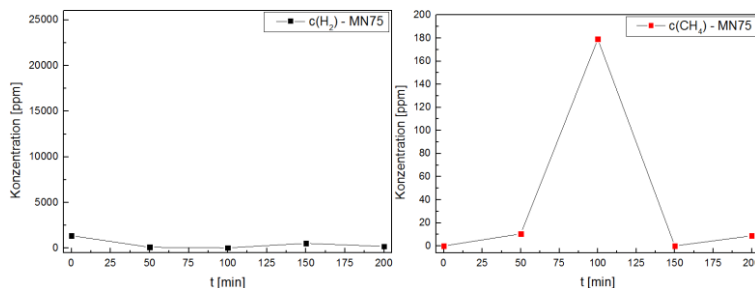


Abbildung 137: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN75 - H<sub>2</sub> (links) / CH<sub>4</sub> (rechts)

Wasserstoff war in relativ geringen Mengen vorhanden, Methan konnte durch die schwankende Basislinie im Chromatogramm auch relativ schlecht bestimmt werden, wodurch sich der Konzentrationsverlauf erklärt. Der Gehalt an CO fiel über die Messungen des Batches stark ab und justierte sich wieder bei Werten um die 12.000ppm.

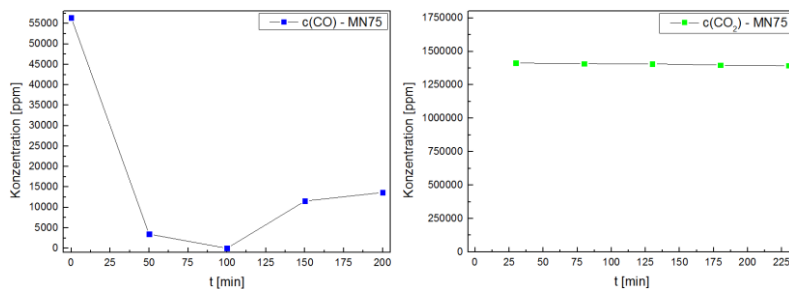


Abbildung 138: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN75 - CO (links) / CO<sub>2</sub> (rechts)

In Zahlen ergaben sich die Anteile der Produkte im Mittel zu 0,09% H<sub>2</sub>, 0,003% CH<sub>4</sub>, 0,88%

CO und 57,91% CO<sub>2</sub>.

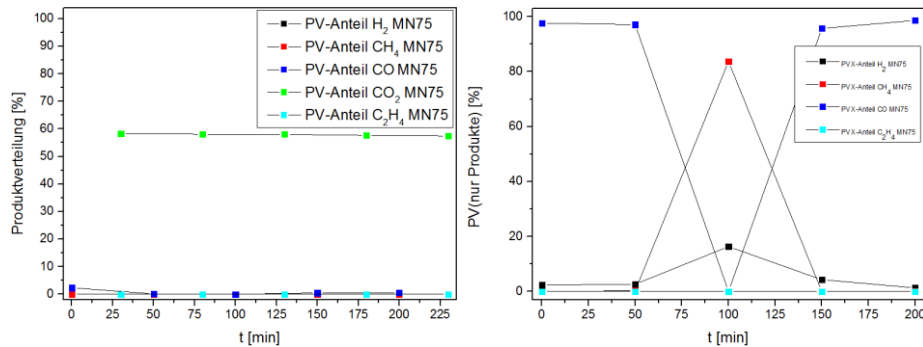


Abbildung 139: Produktverteilungen MEA MN75 - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

Rein auf die Produktgase bezogen waren die Anteile im Mittel 5,41% H<sub>2</sub> zu 16,80% CH<sub>4</sub> zu 77,79% CO.

### Vergleiche der Proben:

Um die Einflüsse und Abhängigkeiten von bestimmten Parametern besser erkennen zu können, sind nachfolgend Gesamtvergleiche der prozentualen Verteilungen der einzelnen MEA's dargestellt. Hierbei sind in Abbildung 140 die Skalierungen variiert worden und in Abbildung 141 jeweils eines der Produktgase Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxid abgebildet.

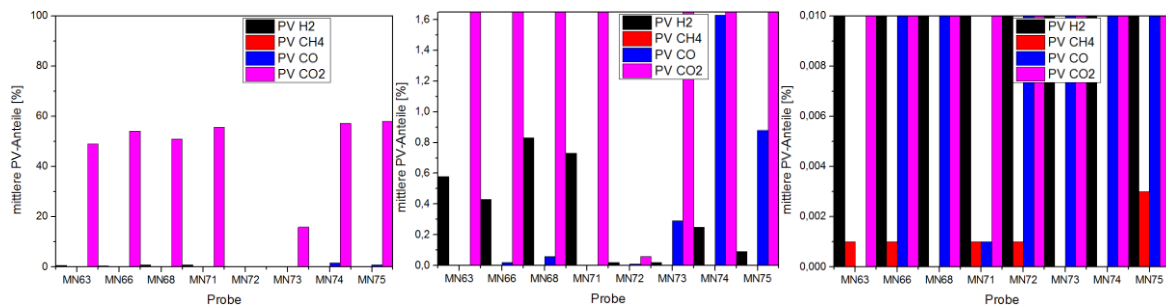


Abbildung 140: Vergleich der mittleren PV's der MEA's Variante A bei verschiedenen Skalierungen

In dem Gesamtvergleich der MEA's nach Variante A (Einmischen) ist ersichtlich, dass es Proben gibt, die eher Wasserstoff bilden und Proben, die die Tendenz haben, Kohlenmonoxid zu bilden. Die niedrigsten Kohlendioxid-Konzentrationen wurden mit den Proben MN72 und MN73 erreicht. Diese resultierten aber nicht, wie erhofft, in einer entsprechend hoch ausfallenden Menge an Produkten. Die höchste prozentuale Wasserstoffproduktion lieferte MEA MN68 mit 0,83%, die höchste Methanproduktion MEA MN75 0,003% und die höchste CO-Produktion MEA MN74 mit 1,63%.

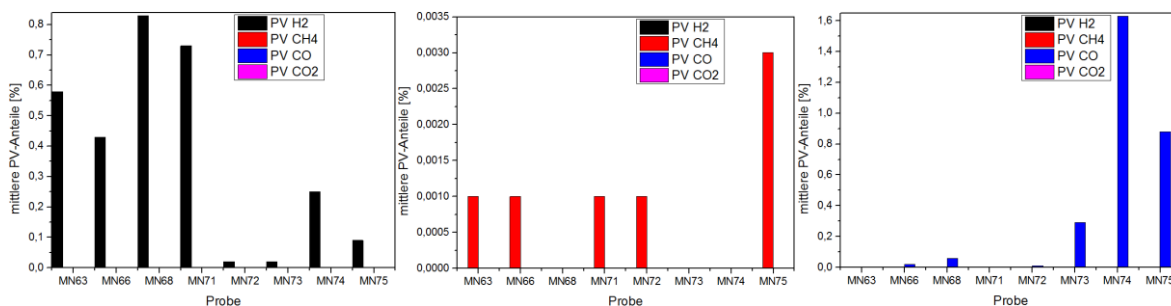


Abbildung 141: Vergleich der mittleren PV's der MEA's Variante A nach den Produktgasen

Nachfolgend werden nun mehrere vergleichende Diagramme der Proben nach Variante A (Einmischen) aufgezeigt. Um den Einfluss der Beladung auf die Produktionsraten bzw. die prozentuale Verteilung der Produkte zu haben, sind in folgendem Diagramm (Abbildung 142) Proben mit Katalysatorbeladungen von 3 - 1000  $\frac{mg}{cm^2}$  abgebildet. Mit Erhöhung der Katalysatormenge sollte eine höhere elektrochemisch aktive Elektrodenfläche vorhanden sein, wodurch die Reduktionsraten, und somit der Gehalt der Produkte, höher sein sollte.

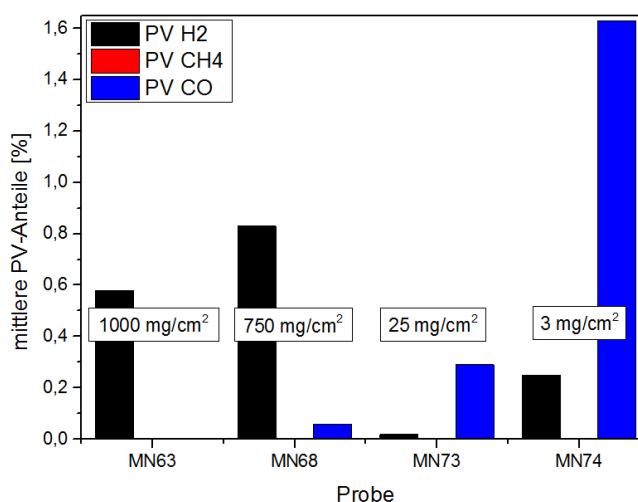


Abbildung 142: Vergleich der prozentualen Anteile von Proben Variante A mit unterschiedlichen Beladungsgraden

Hier kristallisiert sich der Effekt heraus, dass hohe Katalysatorbeladungen eher zu Wasserstoffproduktion neigen und niedrige Beladungen zu hohen Kohlenmonoxidproduktionen. Dies ist erstaunlich, da ein höherer Kupfergehalt in einem höheren Reduktionsgrad des Kohlendioxids resultieren sollte. Durch die hohe Reduktionsstärke für  $CO_2$  bzw. CO und des mittleren HER-Überpotenzials, sollte eine Beladungsänderung, also eine Erhöhung der Katalysatormenge, die Reduktionsprodukte erhöhen. Dies könnte daran liegen, dass bei dem relativ simplen Einmischen der Katalysatorpartikel, der Großteil des Kupfers in der Tinte weder Kontakt zur Protonenleitung, noch ausreichend Kontakt zum Reaktionsgas  $CO_2$  hat. Daher bringt eine Erhöhung der Katalysatormenge wahrscheinlich erst einen positiven Effekt ab relativ hohen Mengen von

mehreren Gramm pro Quadratzentimeter Elektrodenbeladung.

Weiterhin wurde ein Vergleich zwischen Proben mit verschiedenen Befeuchtungsgraden angefertigt (Abbildung 143). Um eine gute Protonenleitfähigkeit der Membran zu gewährleisten, sollte die Relative Feuchtigkeit (R.H.) bei verschiedenen Graden untersucht werden. Anhand der folgenden Abbildung sieht man, dass hier kein Trend oder eine Abhängigkeit der Produktverteilung zu identifizieren ist. Hohe CO-Gehalte werden, sowohl bei einer Befeuchtung von 24,5%, als auch bei 81,3% gefunden. Hohe Wasserstoffproduktionsraten gibt es sowohl bei 9,4%, als auch bei 37,8%.

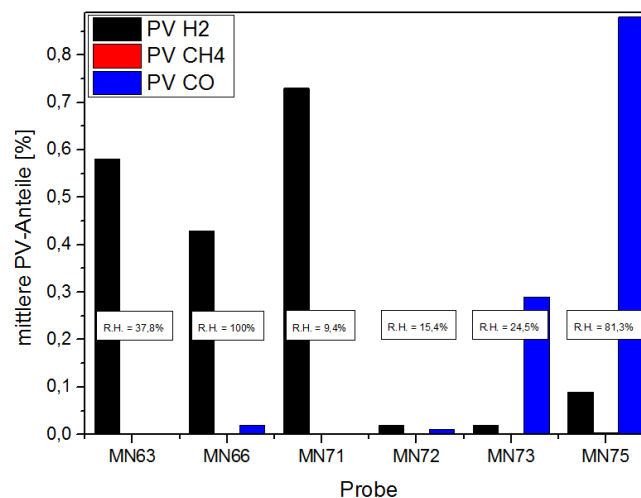


Abbildung 143: Vergleich der prozentualen Anteile von Proben Variante A mit unterschiedlichen Befeuchtungsgraden

Hier lässt sich sagen, dass eine hohe Befeuchtung eine hohe Protonenleitung garantiert, aber der Befeuchtungsgrad wenig Einfluss auf die Produkte oder die Konzentrationen der Produkte hat. Darüber hinaus spielt hier die Zelltemperatur für die Wahl des Befeuchtungsgrades eine wichtige Rolle. Je höher diese ist, desto schwieriger wird die gleichmäßige und ausreichende Befeuchtung der Zellmembran.

Es wurde hierzu im nächsten Diagramm ein Vergleich von Proben mit unterschiedlichen Zelltemperaturen angefertigt. Hier stellte sich eine Zelltemperatur von 70°C als optimal heraus. Dabei konnte die höchste Konzentration an CO in dieser Messreihe generiert werden. Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur lässt sich die Reaktionskinetik verbessern, wodurch die Reaktion schneller und mit höheren Ausbeuten verläuft. Dieser Trend lässt sich bei MEA MN72 und MEA MN73 beobachten. Hier bewirkte eine Temperaturerhöhung von 10°C eine Steigerung des CO-Gehalts von 0,01% auf den fast 30-fachen Wert, 0,29 %. Jedoch darf die Temperatur nicht zu hoch gewählt werden, wie es bei MEA MN66 zu beobachten ist. Hierdurch wird ebenso die HER beschleunigt und die thermische Ausdehnung der

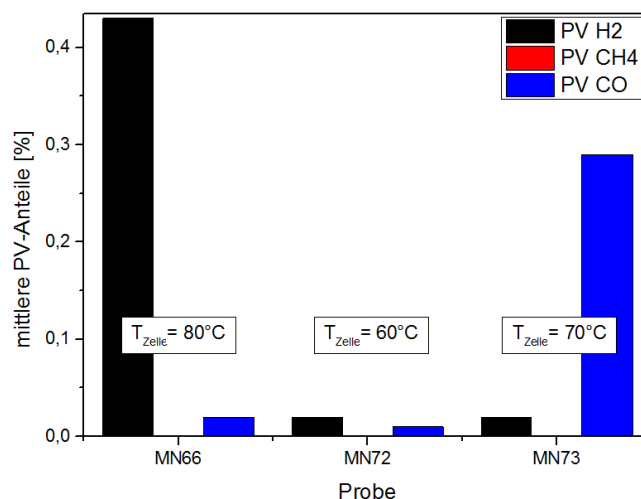


Abbildung 144: Vergleich der prozentualen Anteile von Proben Variante A mit unterschiedlichen Zelltemperaturen

Katalysatorschicht trägt auch negativ auf die Reduktionsleistung von CO<sub>2</sub>. Durch die Ausdehnung verschließt man Gaskanäle in der Katalysatortinte und erschwert ein Anliefern des Reaktionsgases.

Zusammenfassend lässt sich für die Proben der Variante A - Einmischen sagen, dass die Reduktion des Kohlendioxids zwar geglückt ist, die Ausbeuten aber relativ niedrig waren. Die Konkurrenzreaktion, die Wasserstoffentwicklung, konnte nicht vermieden werden, fand aber auch nur zu einem geringen Prozentsatz statt. Es konnte für den Prozessparameter Beladung kein aussagekräftiger Trend bestätigt werden. Hier wird durch das Herstellungsverfahren der MEA erst bei höheren Beladungen ein Effekt sichtbar. Darüber hinaus wurde die Befeuchtung mit der Produktverteilung und -gehalt korreliert. Hier stellte sich heraus, dass der Befeuchtungsgrad sehr geringen Einfluss auf die Produkte der Reduktion hat. Eine gute und hohe Befeuchtung sorgt für eine hohe Protonenleitfähigkeit der Membran und spielt erst bei höheren Reaktionstemperaturen eine Rolle. Als weiteren Prozessparameter wurde die Zelltemperatur untersucht. Hier konnte der Temperaturbereich ungefähr 70°C als günstig für die CO<sub>2</sub>-Reduktion identifiziert werden. Temperaturen darunter äußern sich in einer geringeren Ausbeute, bedingt durch eine langsamere Reaktionskinetik oder einer geringen Anzahl an Gaskanälen in der Diffusionsschicht der Elektrode. Zu hohe Temperaturen begünstigen ebenfalls die HER und Gaskanäle können aufgrund der thermischen Ausdehnung verschlossen werden.

### D. 3. MEA nach Variante B

Als zweite Variante bei der Herstellung der Membran-Elektroden-Einheit wurde ein Imprägnierungsverfahren genutzt. Die Vorgehensweise hierbei wurde bereits in Kapitel B.2.1 erläutert. Als Katalysator wurde, wie bei Variante A, Kupferpulver genutzt. Durch die oberflächliche Imprägnierung der GDL soll, im Gegensatz zu Einmischen (Variante A) oder Abscheidung (Variante C + D), die räumliche Position des Katalysators optimiert werden. Die Imprägnierung lagert den Katalysator direkt auf der aufgerakelten Tinte ab, ohne dass dieser weit in die Tinte hinein migriert. Da die Kupferpartikel direkt zwischen GDL und Membran positioniert sind, ist der Kontakt zwischen protonenleitender Membran und elektronenleitender Tinte sehr gering. Die Prozessparameter sind in Tabelle 35 aufgelistet und wurden in Hinblick auf relative Feuchte und Zelltemperatur variiert.

Probe	FS[%]	Beladung [ $\frac{mg}{cm^2}$ ]	$T_{Heiz-Anode}$ [°C]	$T_{Heiz-Kathode}$ [°C]	Taupunkt [°C]	R.H. [%]	A.H. [ $\frac{g}{cm^2}$ ]	$T_{Zelle}$ [°C]	$v_{Anode}$ [ $\frac{mL}{min}$ ]	$v_{Kathode}$ [ $\frac{mL}{min}$ ]
MN55	4	2	80	80	70	65,7	191,5	80	20	14
MN59A	4	2	100	RT	65	24,5	145,4	70	20	14
MN59B	4	2	100	RT	55	15,4	91,4	70	20	14
MN59C	4	2	100	RT	45	9,4	55,8	70	20	14
MN60	4	2	100	RT	65	24,5	145,4	80	20	14

Tabelle 35: Elektrolyseparameter MEA Variante B

Es wurden Tinten mit einem Feststoffgehalt von 4% verwendet und die Beladung wurde auf  $2 \frac{mg}{cm^2}$  festgelegt. Nachfolgend die durchgeführten Messungen zu den Proben der Variante B.

#### MN55

MEA MN55 brachte als Reduktionsprodukt lediglich Wasserstoff hervor (Abbildung 145).

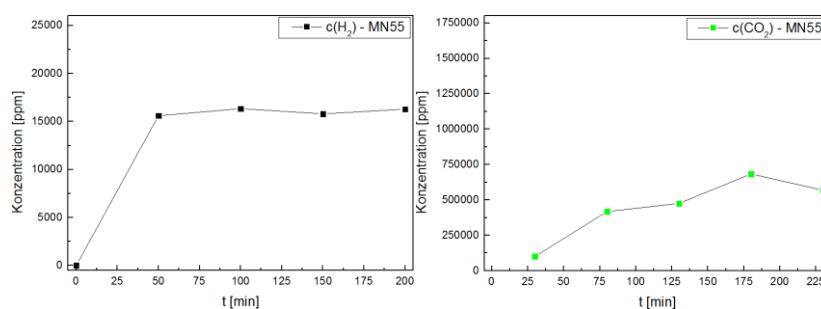


Abbildung 145: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN55 - H<sub>2</sub> (links) / CO<sub>2</sub> (rechts)

Setzt man die Konzentrationen wieder in Relation zum Edukt Kohlendioxid, so erhält man die Produktverteilung (Abbildung 146).

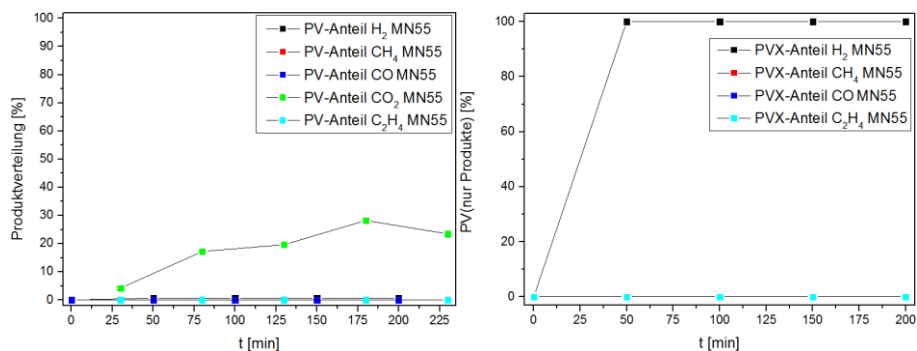


Abbildung 146: Produktverteilungen MEA MN55 - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

Es wurden im Mittel 0,66% Wasserstoff und 18,54% Kohlendioxid bestimmt. Da Wasserstoff das einzige Produkt war, errechnet sich die Produktverteilung, bezogen auf die erzeugten Gase, im Mittel zu 100% Wasserstoff.

## MN59A

Die aus den Peakflächen der Chromatogramme erhaltenen Konzentrationen der detektierten Produkte sind in Abbildung 147 - Abbildung 148 abgebildet. Es konnte  $CH_4$ , CO und  $H_2$  produziert werden. Der Wasserstoffgehalt nahm zur zweiten Messung hin zu, blieb dann relativ konstant.

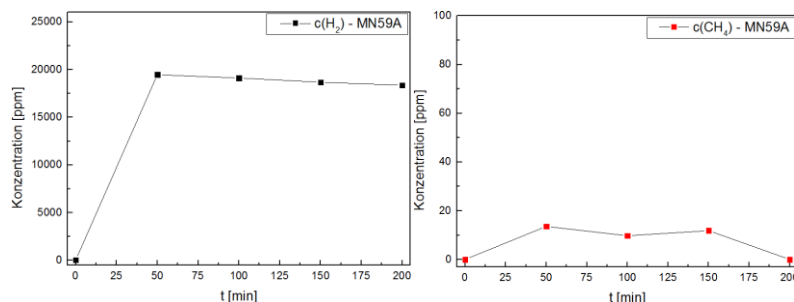


Abbildung 147: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN59A -  $H_2$  (links) /  $CH_4$  (rechts)

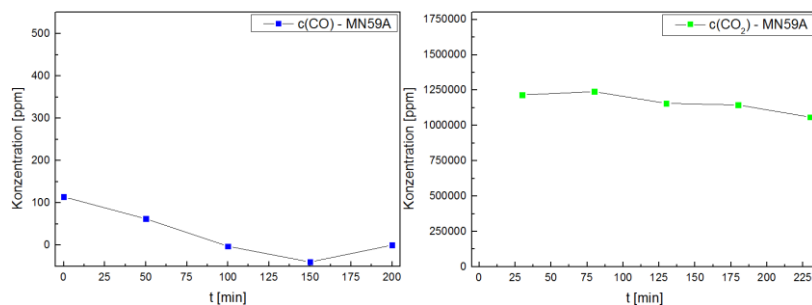


Abbildung 148: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN59A - CO (links) /  $CO_2$  (rechts)

Der anfänglich relativ niedrige CO-Gehalt nahm über die Batch-Messungen langsam ab und verschwand. Die Methan-Konzentration war relativ gering, aber über den Batch relativ konstant vorhanden. Die Produktausbeute ergab für  $H_2$  im Mittel einen prozentualen Anteil von 0,62%, für  $CH_4$  0,00004%, für CO 0,001% und für  $CO_2$  47,98%.



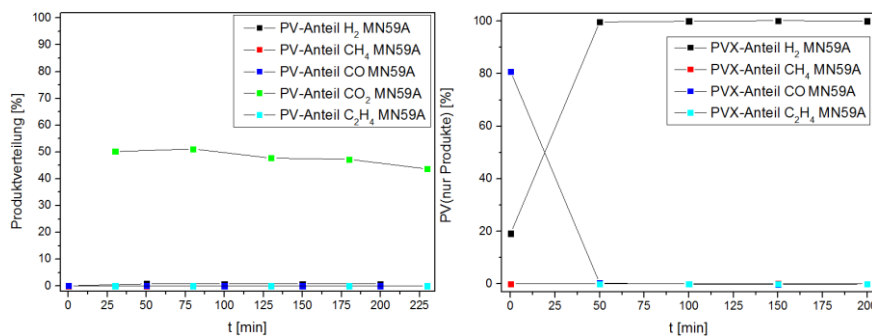


Abbildung 149: Produktverteilungen MEA MN68 - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

Die prozentualen Verhältnisse innerhalb der generierten Gase sind im Mittel 83,78% Wasserstoff, 0,04% Methan und 16,18% CO.

## MN59B

Die aus den peakrelevanten Daten der aufgenommenen Chromatogramme berechneten Konzentrationen der detektierten Gase sind in Abbildung 150 ersichtlich. Es wurden geringe Mengen Methan, Kohlenmonoxid und Wasserstoff als Produkte der Elektrolyse gefunden. Sonstige Gase liegen, sofern überhaupt gebildet, unterhalb der Nachweisgrenze. Die Konzentrationen sowohl von CH<sub>4</sub>, als auch von CO, verschwanden relativ früh, bereits zur zweiten Messung, im Batch. Die Konzentration an H<sub>2</sub> stieg nach der ersten Messung rasch an und pendelte sich auf einen konstanten Wert ein.

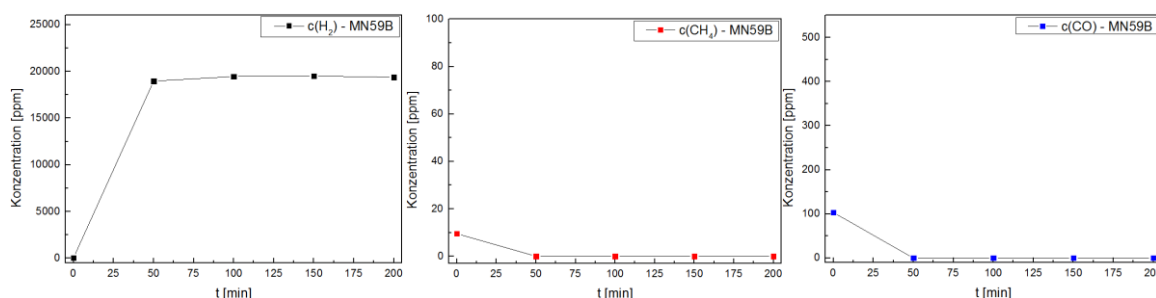


Abbildung 150: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN59B - H<sub>2</sub> (links) / CH<sub>4</sub> (mitte) / CO (rechts)

Aus den Konzentrationen der gefundenen Gase lässt sich die Produktverteilung in Bezug auf das Edukt und in Bezug auf die Produkte selbst generieren (Abbildung 151).

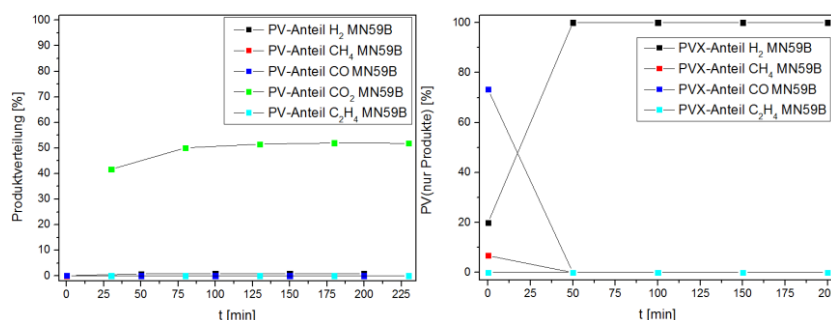


Abbildung 151: Produktverteilungen MEA MN59B - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

Die Produktverteilung berechnet sich im Mittel zu 0,64%  $H_2$ , 0,0004%  $CH_4$ , 0,004% Kohlenmonoxid und 49,41%  $CO_2$ . Rein auf die Produkte bezogen bedeutet dies im Mittel 83,99%  $H_2$  zu 1,35%  $CH_4$  und 14,66% CO.

## MN59C

In Probe MN59C konnten zwei Reduktionsprodukte identifiziert werden, Wasserstoff und Methan (Abbildung 152). Die Konzentration von Methan war relativ gering und konnte auch nur gegen Ende des Batchs gemessen werden. Wasserstoff und Kohlendioxid lagen bei relativ konstanten Gehalten über die Dauer des Batchs vor. Kohlenmonoxid und Ethylen lagen, soweit vorhanden, unterhalb der Nachweisgrenze.

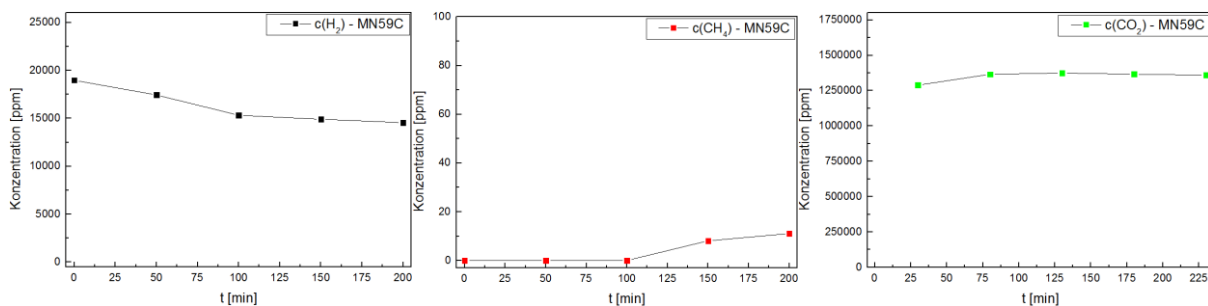


Abbildung 152: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN59C -  $H_2$  (links) /  $CH_4$  (mitte) /  $CO_2$  (rechts)

Bezieht man die Konzentrationen auf das Eduktgas Kohlendioxid, lässt sich eine prozentuale Ausbeute der erzeugten Gase bilden. Diese ist in Abbildung 153, neben der prozentualen Verteilung in Bezug auf die Produkte selbst, dargestellt.

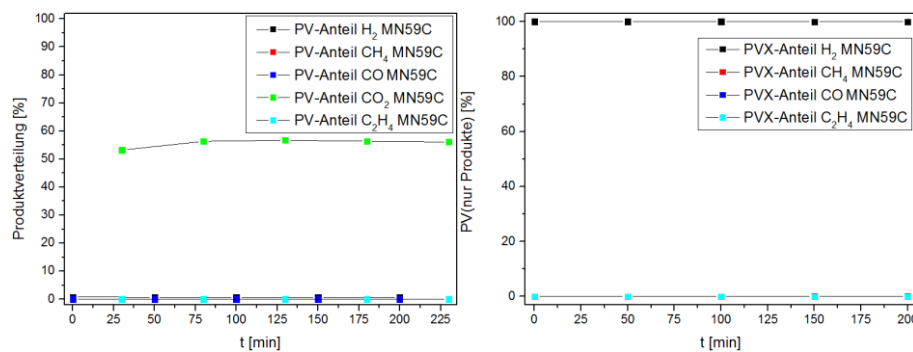


Abbildung 153: Produktverteilungen MEA MN59C - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

Die Produktverteilung berechnet sich im Mittel zu 0,67%  $H_2$ , 0,0004%  $CH_4$  und 55,73%  $CO_2$ . Rein auf die Produkte bezogen bedeutet dies im Mittel 99,97%  $H_2$  zu 0,03%  $CH_4$ .

## MN60

Die aus den Peakflächen der Chromatogramme erhaltenen Konzentrationen der detektierten Produkte sind in Abbildung 154 abgebildet. Es konnte  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  produziert werden. Der anfänglich relativ niedrige  $\text{H}_2$ -Gehalt nahm über die Batch-Messungen langsam zu, knickte jedoch zum Ende hin nochmals ab. Die Methan-Konzentration war relativ gering, lag aber über den Batch auf einem konstanten Level.

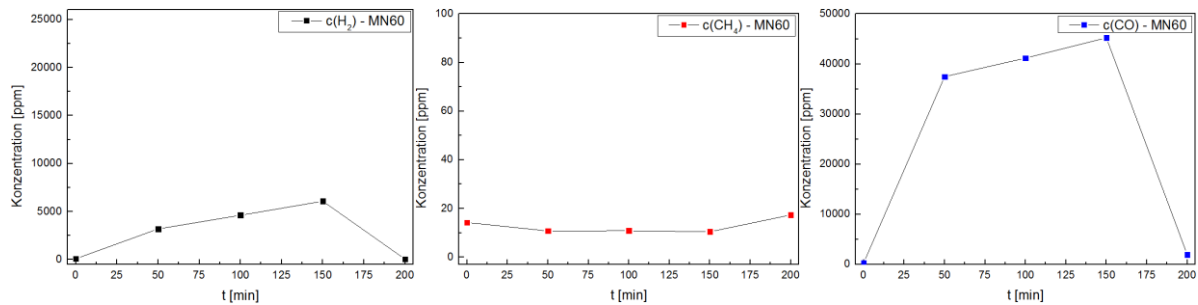


Abbildung 154: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN60 -  $\text{H}_2$  (links) /  $\text{CH}_4$  (mitte) /  $\text{CO}$  (rechts)

Die  $\text{CO}$ -Konzentration nahm anfangs stark zu und erreichte gegen Ende des Batches einen Höchstwert bei rund 45.000ppm, bevor die Konzentration in der letzten Messung nicht mehr detektiert werden konnte. Ethylen konnte im Chromatogramm nicht gefunden werden. Darüber hinaus lieferten die Chromatogramme innerhalb der Messreihe keine verwertbaren Peaks für  $\text{CO}_2$ . Hier liegt der Verdacht nahe, dass die Reduktion in relativ hohem Maße von statten ging. Dies wird auch durch das sehr starke Rauschen der Basislinie im Chromatogramm des Entladungsdetektors bestätigt. Des Weiteren lassen sich viele kleine Peaks neben den Retentionszeiten der üblichen Produkte erahnen. Hierzu in Abbildung 155 nochmals Ausschnitte der Chromatogramme.

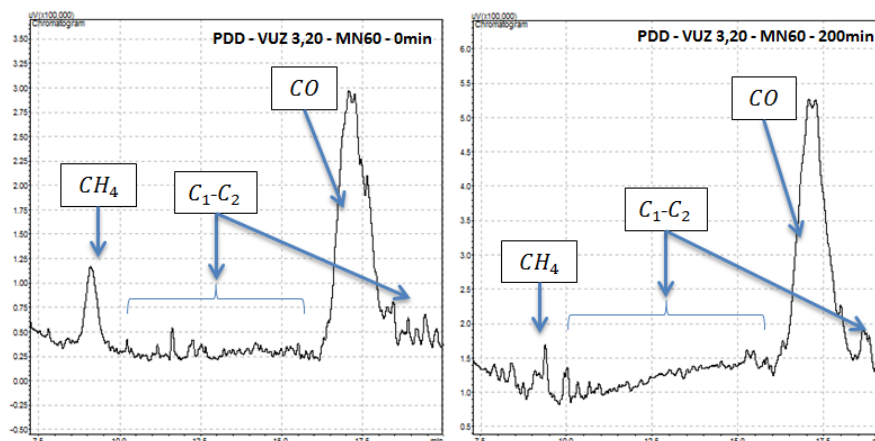


Abbildung 155: Chromatogramm MEA MN60 bei verschiedenen Zeiten des Batches - 0min (links) / 200min (rechts)

Wie oben bereits erwähnt, konnten keine verwertbaren Peaks für  $\text{CO}_2$  detektiert werden, wodurch die Verteilung der prozentualen Anteile hier keinen Wert liefert (Abbildung 156).

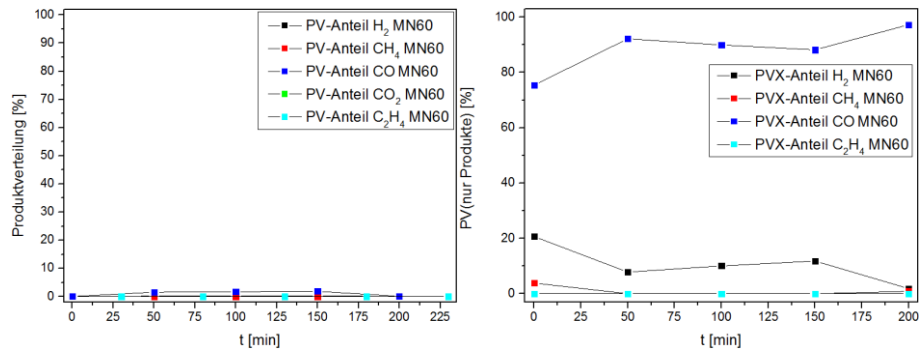


Abbildung 156: Produktverteilungen MEA MN60 - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

Die Produktausbeute ergab somit für H<sub>2</sub> im Mittel zu 0,58% zu 0,0005% für CH<sub>4</sub> und für CO 1,04%. Die prozentualen Verhältnisse innerhalb der generierten Gase sind im Mittel 10,46% Wasserstoff, 0,97% Methan und 88,57% Kohlenmonoxid.

### Vergleiche der Proben:

Auch bei den Proben, die nach Variante B hergestellt wurden, lassen sich verschiedene Vergleiche ziehen, wodurch eine Optimierung der Prozessparameter erreicht werden kann. Nachfolgend in Abbildung 157 ein Gesamtvergleich der vermessenen MEA's bei verschiedenen Skalierungen. Im Anschluss daran, in Abbildung 158, sind die Gesamtvergleiche nach den produzierten Gasen (Wasserstoff, Methan, Kohlenmonoxid) zu sehen.

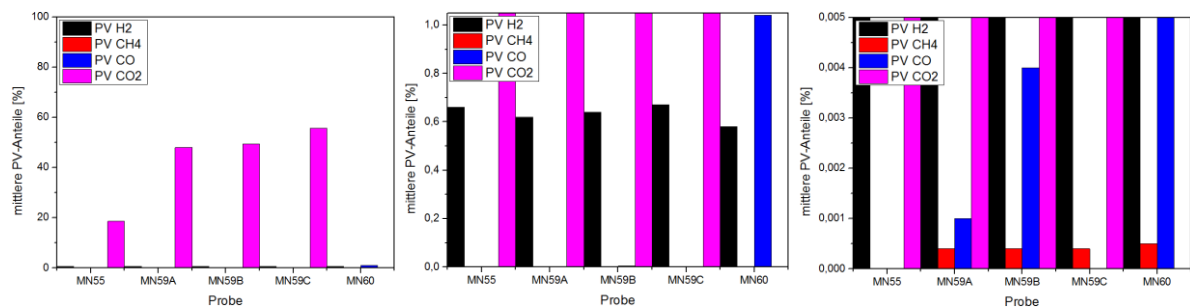


Abbildung 157: Vergleich der mittleren PV's der MEA's Variante B bei verschiedenen Skalierungen

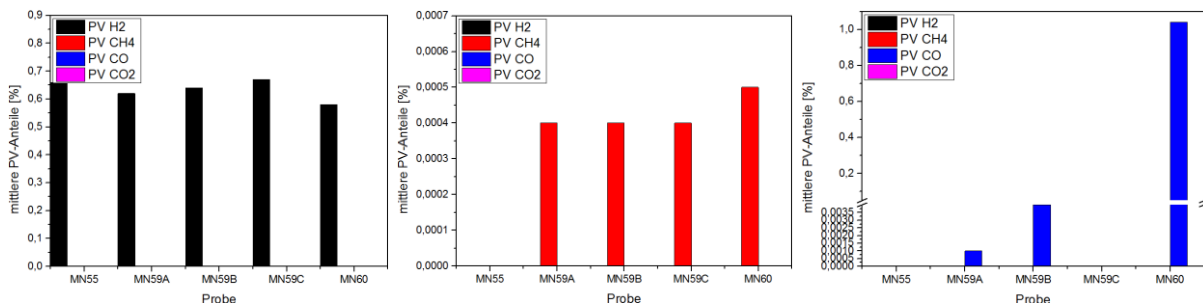


Abbildung 158: Vergleich der mittleren PV's der MEA's Variante B nach den Produktgasen

Es konnte in allen gezeigten Proben Wasserstoff nachgewiesen werden und in vier der gezeigten Methan. Die höchste Konzentration an H<sub>2</sub> lieferte MEA MN59C mit einer Ausbeute

von 0,67%, die höchste an CH<sub>4</sub> MEA MN60 mit 0,0005%. Kohlenmonoxid wurde bei drei der gezeigten Proben entdeckt, wobei, wie auch schon im Falle des Methans, die MEA MN60 mit Abstand den höchsten CO-Gehalt hatte. Dieser wurde quantitativ zu 1,04% ermittelt. Wie oben bereits in den Einzel-Ergebnissen gesehen, verlief hier die Reduktion relativ gut, jedoch wurden viele potentielle Signale des Chromatogramms entweder durch das Rauschen überdeckt, oder lagen bei Retentionszeiten, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten.

Nachfolgend werden nun mehrere vergleichende Diagramme der Proben nach Variante B (Imprägnieren) aufgezeigt. Um den Einfluss der Beladung auf die Produktionsraten bzw. die prozentuale Verteilung der Produkte zu haben, sind in folgendem Diagramm (Abbildung 159) Proben bei verschiedenen Befeuchtungsgraden gemessen worden. Dieser wurde von hohen Werten für die relative Feuchte von 65,7%, über 24,5% und 15,4%, bis hin zu 9,4% reduziert.

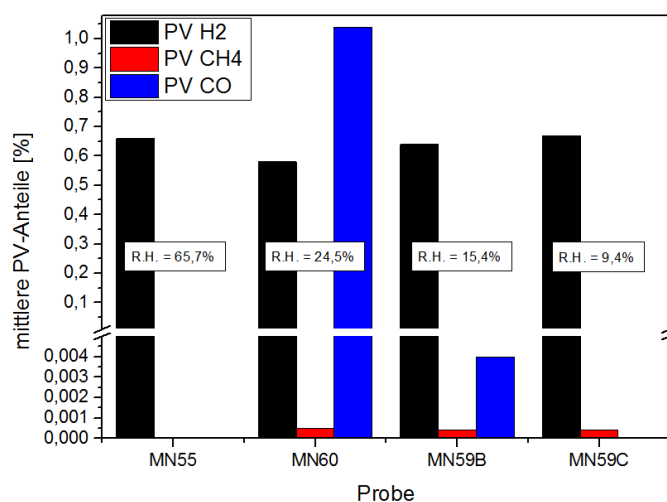


Abbildung 159: Vergleich der prozentualen Anteile von Proben Variante B mit unterschiedlichen Befeuchtungsgraden

Die erhaltenen prozentualen Anteile der erzeugten Produkte zeigen, dass die Proben der Variante B bei geringen Befeuchtungsgraden eine bessere Produktverteilung liefern. Ein Bereich von 10-25% relativer Feuchte erzeugte in beiden gezeigten MEA's drei Reduktionsprodukte, Ausnahmestellung ganz klar MEA MN60. Durch die Reduktion des Feuchtegrades scheint es für die Reduktion des Kohlendioxids zu Kohlenmonoxid einen optimalen Wert bei 24,5% zu geben. Bei MN59C, die mit 9,4% Feuchte gemessen wurde, konnte kein CO mehr nachgewiesen werden. Ebenfalls bei MN55, die bei 65,7% gemessen wurde. Worauf dieser Effekt zurückgeht, konnte nicht genau geklärt werden, könnte aber an einer zu geringen Protonenleitfähigkeit liegen. Zwar lag bei obigen Messungen Wasserstoff relativ konstant vor, aber da die HER in Bezug auf Reaktionskinetik günstiger ist, wird ein Großteil der Protonen bevorzugt dort verwendet.

In Abbildung 160 wurden als nächstes die Zelltemperaturen verglichen.

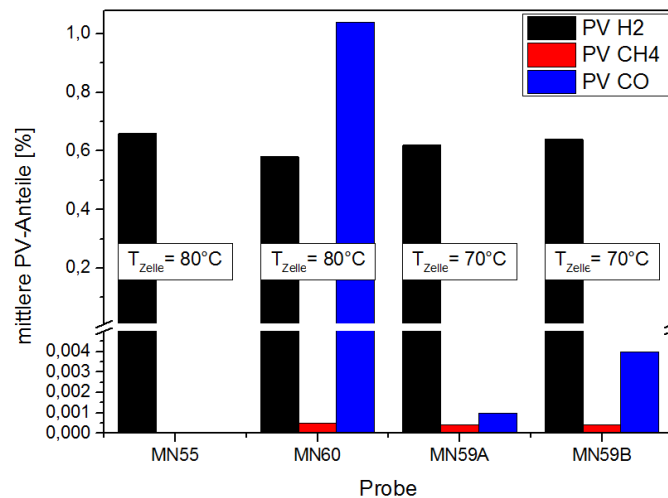


Abbildung 160: Vergleich der prozentualen Anteile von Proben Variante B mit unterschiedlichen Zelltemperaturen

Es ließ sich kein generelles Optimum der Temperatur bestimmen. Eine leichte Tendenz für eine bessere Ausbeute an Produkten konnte bei 70°C beobachtet werden.

Zusammenfassend lässt sich für die Proben der Variante B - Imprägnierung sagen, dass die Reduktion des Kohlendioxids zwar geglückt ist, aber die Ausbeuten relativ niedrig waren. HER lag vor, nahm aber im Vergleich zu den übrigen Produkten keine dominierende Rolle ein. Darüber hinaus wurde der Gehalt der Befeuchtung der Reaktionsgase mit der Produktverteilung bzw. deren Konzentrationen korreliert. Es stellte sich heraus, dass eine Befeuchtung zwischen 15-25% einen positiven Effekt auf Produktbildung und -verteilung hat. In Bezug auf die Zelltemperatur konnte kein genauer Trend festgestellt werden. Hier könnte eine Betrachtung beider Parameter in der Summe weiter helfen. Hohe Temperaturen (80°C), kombiniert mit einer hohen Befeuchtung (65,7%), erzeugten bei den betrachteten Membranelektrodeneinheiten nur H<sub>2</sub> als Produkt. Eine niedrigere Temperatur, zusammen mit einer niedrigen Befeuchtung, geringe Mengen an CO. Dies könnte an der Reaktionskinetik der konkurrierenden Reduktionen liegen. Je höher die Temperatur, desto schneller die Kinetik, je höher die Befeuchtung, desto mehr Protonen bei der Reduktion. Dies bevorzugt die HER gegenüber der CO<sub>2</sub>-Reduktion, wodurch vermehrt H<sub>2</sub> gebildet wird.

#### D.4. MEA nach Variante C

In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse der Messungen der Proben, die nach Variante C - Gleichstromabscheidung hergestellt wurden, besprochen. Die praktischen Schritte zur Herstellung der MEA sind bereits in Kapitel B.2.1 aufgezeigt worden. Die Abscheidung wurde unter amperostatischen Bedingungen in einem 3-Elektroden-Setup durchgeführt. Als AE fungierten Gasdiffusionselektroden, als Gegenelektrode Platinblech und als Referenz eine Hg/HgSO<sub>4</sub>-Elektrode. Als Elektrolyt kam 0,1M Kupfersulfatlösung zum Einsatz. Die Abscheidebedingungen der besprochenen Proben sind in Tabelle 36 aufgelistet.

Probe	$I_{On}$ [mA]	$t_{On}$ [min]	Q [C]	$m_{Faraday}$ [g]	Beladung [ $\frac{mg}{cm^2}$ ]	Precursor
MN97	-100	180	18.000	5,909	113,99	0,1M CuSO <sub>4</sub> * 5H <sub>2</sub> O
MN99	-100	240	24.000	7,879	151,99	0,1M CuSO <sub>4</sub> * 5H <sub>2</sub> O
MN101	-100	210	21.000	6,894	132,99	0,1M CuSO <sub>4</sub> * 5H <sub>2</sub> O
MN102B	-75	240	18.000	5,909	113,99	0,1M CuSO <sub>4</sub> * 5H <sub>2</sub> O
MN103	-125	240	30.000	9,849	189,99	0,1M CuSO <sub>4</sub> * 5H <sub>2</sub> O
MN104	-150	240	36.000	11,818	227,97	0,1M CuSO <sub>4</sub> * 5H <sub>2</sub> O
MN105	-50	240	12.000	3,939	75,98	0,1M CuSO <sub>4</sub> * 5H <sub>2</sub> O

Tabelle 36: Abscheideparameter GDE Variante C

Die Abscheidungen wurden in Hinblick auf Abscheidedauer und -strom variiert. Zur besseren Beurteilung der abgeschiedenen Partikel, wurden zusätzlich Röntgendiffraktogramme und, von ausgewählten Proben, REM-Aufnahmen angefertigt. Die Prozessparameter der Elektrolyse wurden nicht variiert. Die verwendete Einstellung bei der Elektroreduktion sind in Tabelle 37 ersichtlich. Es wurde bei einer mittleren relativen Feuchte und bei einer Zelltemperatur von 70°C gemessen.

Probe	$T_{Heiz-Anode}$ [°C]	$T_{Heiz-Kathode}$ [°C]	Taupunkt [°C]	R.H. [%]	A.H. [ $\frac{g}{cm^3}$ ]	$T_{Zelle}$ [°C]	$v_{Anode}$ [ $\frac{mL}{min}$ ]	$v_{Kathode}$ [ $\frac{mL}{min}$ ]
MN V-C	100	RT	65	24,5	145,4	70	20	5

Tabelle 37: Elektrolyseparameter MEA Variante C

Durch einen geringeren Gasfluss auf der Kathodenseite, im Vergleich zu den anderen MEA-Varianten, wurde die Verweilzeit des Kohlendioxids in der Zelle erhöht. Nachfolgend nun die einzelnen Ergebnisse der Proben nach Variante C. Exemplarisch werden die Abscheidekurven für MEA MN80 aufgezeigt.

#### MN80

In der nachfolgenden Abbildung 161 sind typische Abscheideprofile einer Probe nach Variante C zu sehen. Die anfängliche Spannungsspitze kommt von dem Überschuss an Cu-Ionen zu

Beginn der Abscheidung. Nach kurzer Zeit läuft die Reduktion des Kupfers bei konstanter Spannung.

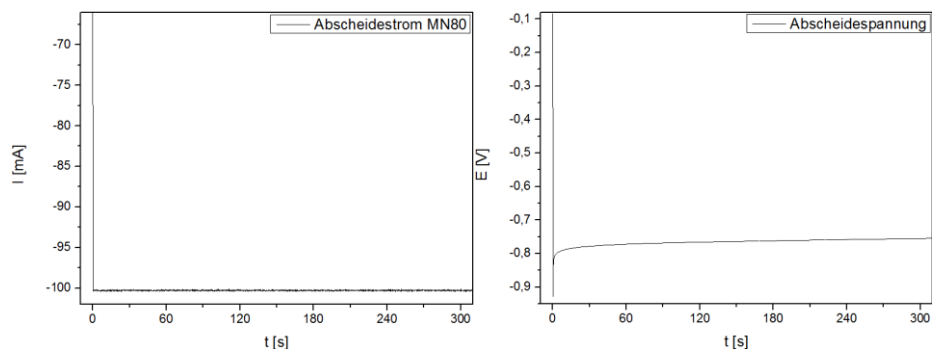


Abbildung 161: Exemplarisches Strom- und Spannungsprofil der CPA-Abscheidung der Proben Variante C

Durch Variation von Dauer und Stromstärke, lässt sich die abgeschiedene Menge an Kupfer variieren.

## MN97

Die aufgenommenen Chromatogramme der Probe MN97 zeigten als Reduktionsprodukte Wasserstoff und geringe Mengen Kohlenmonoxid. Aus den Peakflächen der Produkte wurden, über die Kalibrierkurven, die Konzentrationen bestimmt, welche in Abbildung 162 zu sehen sind.

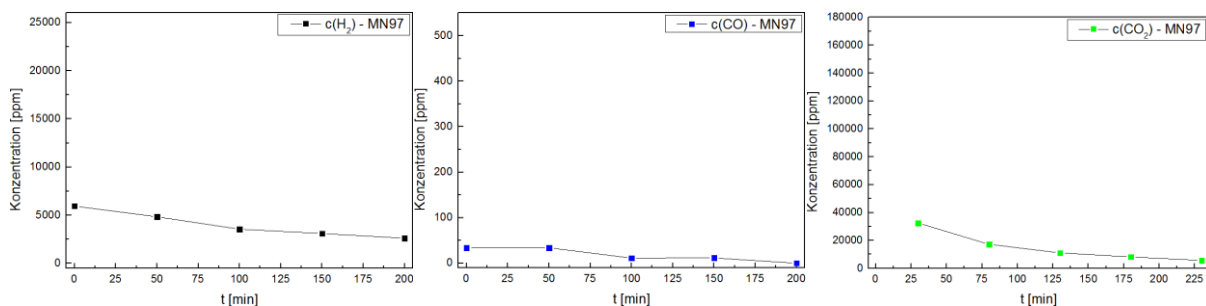


Abbildung 162: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN97 -  $H_2$  (links) /  $CO$  (mitte) /  $CO_2$  (rechts)

Über die Dauer des Batchs nehmen die Konzentrationen an Wasserstoff und Kohlenmonoxid ab, wodurch hier eine Verschlechterung der Katalysatorleistung oder eine mangelnde Versorgung mit Eduktgas die Ursache sein kann. Setzt man die Konzentrationen ins Verhältnis zur Eduktkonzentration, lässt sich die Ausbeute in Form eines prozentualen Anteils berechnen. Bezieht man die Konzentrationen auf die Gesamtkonzentration aller Produkte, so lässt sich eine Produktverteilung darstellen. Beide Verteilungen sind in Abbildung 163 dargestellt. Aus den jeweiligen Anteilen der einzelnen Batch-Messungen ergeben die gemittelten Werte für  $H_2$  0,17%, für  $CO$  0,001% und für  $CO_2$  0,62%.



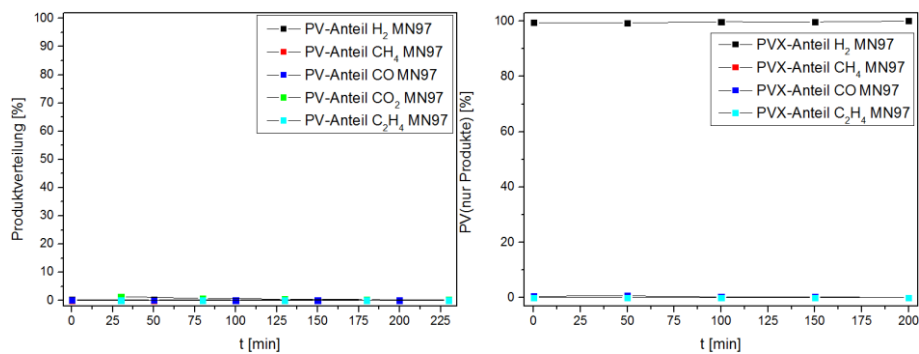


Abbildung 163: Produktverteilungen MEA MN97 - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

Die prozentualen Anteile der Produkte unter sich sind 99,51% Wasserstoff zu 0,49% Kohlenmonoxid.

## MN99

Als Reduktionsprodukte konnten Signale für  $H_2$ ,  $CH_4$  und  $CO$  registriert werden. Die daraus berechneten Konzentrationen sind in Abbildung 164 und Abbildung 165 gegen die Zeit aufgetragen. Wasserstoff lag über die komplette Messzeit relativ konstant vor. Im Gegensatz dazu konnte Methan lediglich am Ende des Batchs gemessen werden. Dies liegt daran, dass die Konzentration sehr niedrig vorlag, wodurch das Rauschen der Basislinie die Peaks überlagert haben könnte und eine Bestimmung erschwerte.

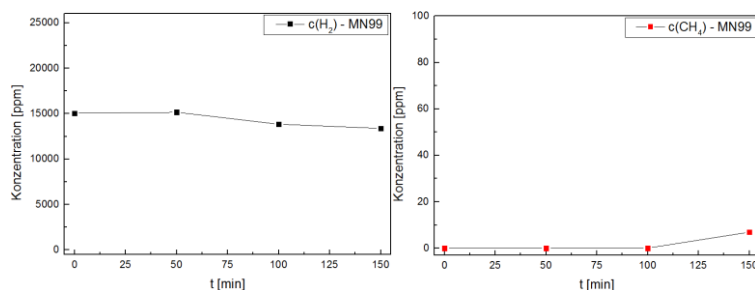


Abbildung 164: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN99 -  $H_2$  (links) /  $CH_4$  (rechts)

Die Konzentration an  $CO$  und an  $CO_2$  nahm über die Dauer der Messungen ab, was auf eine Minderung der Aktivität des Katalysators schließen lässt.

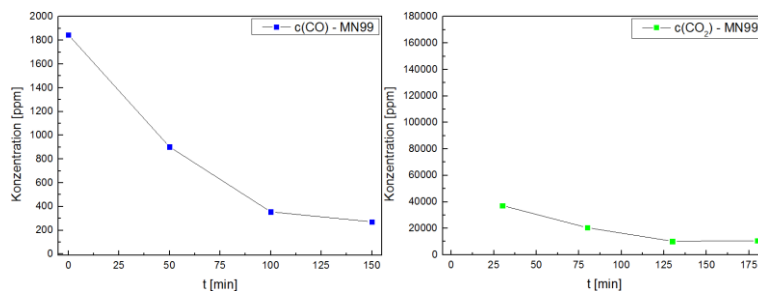


Abbildung 165: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN99 -  $CO$  (links) /  $CO_2$  (rechts)

Setzt man die Konzentrationen wiederum in Relation zum Edukt Kohlendioxid, so erhält man

die Produktverteilung (Abbildung 166). Es wurden im Mittel 0,59% Wasserstoff, 0,0002% Methan, 0,03% Kohlenmonoxid und 0,81% Kohlendioxid bestimmt.

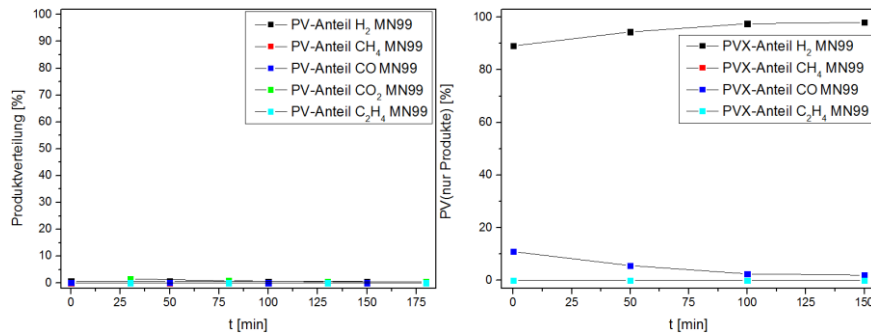


Abbildung 166: Produktverteilungen MEA MN99 - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

Die Produktverteilung, nur auf die erzeugten Gase bezogen, errechnete sich im Mittel zu 94,73% Wasserstoff zu 0,01% Methan zu 5,26% Kohlenmonoxid.

## MN101

Die bestimmten Gase der Elektrolyse mit MEA MN101 waren Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Methan und Ethylen konnte nicht gefunden werden. Die umgerechneten Konzentrationen über den Verlauf des Batchs sind in Abbildung 167 und die Produktverteilungen in Abbildung 168 zu sehen.

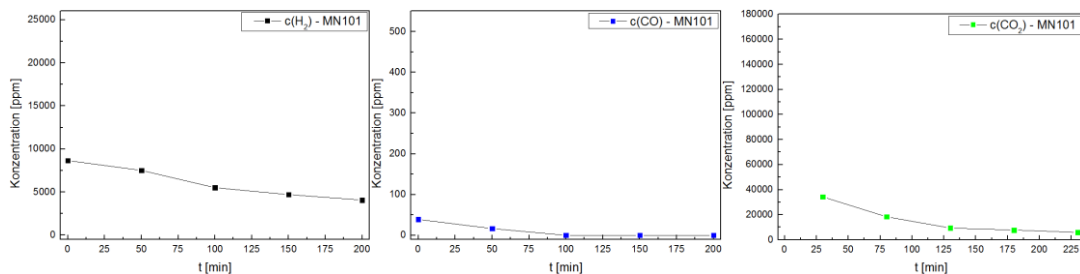


Abbildung 167: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN101 -  $H_2$  (links) /  $CO$  (mitte) /  $CO_2$  (rechts)

Sowohl  $H_2$ , als auch  $CO$  und  $CO_2$  nahmen über die Dauer der Messreihe ab. Die Konzentrationen waren relativ gering, aber dennoch detektierbar.

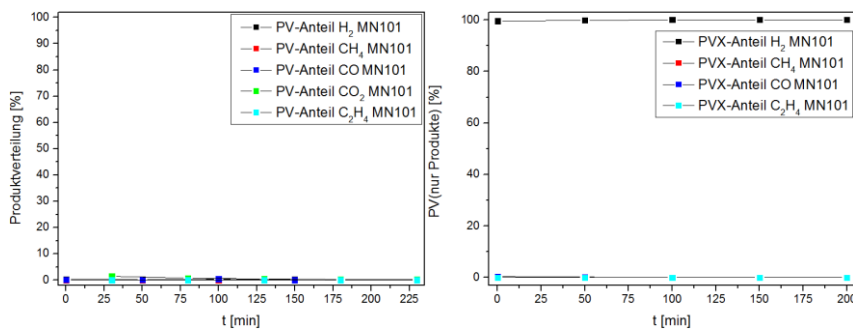


Abbildung 168: Produktverteilungen MEA MN101 - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

In Zahlen ergaben sich die Anteile der Produkte im Mittel zu 0,25%  $H_2$ , 0,001% CO und 0,62%  $CO_2$ . Rein auf die Produktgase bezogen waren die Anteile im Mittel 99,67%  $H_2$  zu 0,33% CO.

## MN102B

Die Produkte der Elektrolyse mit MEA MN102B waren Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Methan und Ethylen konnten nicht gefunden werden. Die umgerechneten Konzentrationen des Batches sind in Abbildung 169 abgebildet.

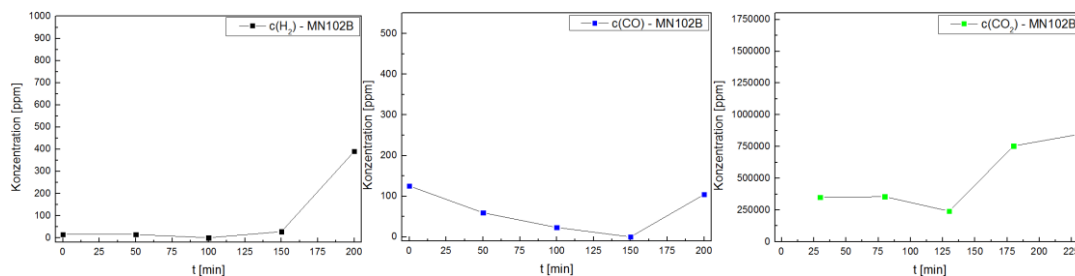


Abbildung 169: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN102B -  $H_2$  (links) / CO (mitte) /  $CO_2$  (rechts)

Die registrierten Peakflächen von CO waren über die Messzeit relativ niedrig und erhöhten sich leicht gegen Ende. Die Konzentration an CO reduzierte sich über die ersten Messungen, steigerte sich jedoch gegen Ende nochmals. Da es sich hier um sehr geringe Konzentrationen handelt, kann man nur bedingt von einem Trend sprechen, der auf eine Gegebenheit im Elektrolyseprozess zurück zu führen ist. Bildet man wieder die Verhältnisse aus Produkt-Edukt zum einen und Produkt-Produkte zum anderen, erhält man die prozentualen Verteilungen für Probe 102B.

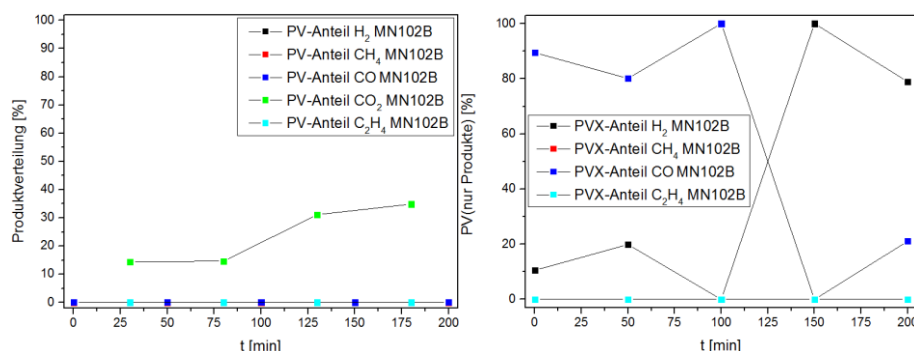


Abbildung 170: Produktverteilungen MEA MN102B - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

Wasserstoff hatte eine Ausbeute von 0,005%, Kohlenmonoxid 0,003% und Kohlendioxid von 21,0%. Wie an den Konzentrationsverläufen oben bereits gesehen, liegen die Gehalte der Produkte sehr niedrig, sind aber dennoch vorhanden. Die prozentualen Anteile innerhalb der Produkte wurden zu 41,87% für  $H_2$  und 62,11% für CO bestimmt.

## MN103

Die mit MEA MN103 aufgenommenen Chromatogramme wurden analysiert und die identifizierten Signale zur Auswertung heran gezogen. Die berechneten Konzentrationen der produzierten Gase sind in Abbildung 171 dargestellt. Es konnten Wasserstoff und Kohlenmonoxid erzeugt werden. Ethylen oder Methan lagen, wenn vorhanden, unterhalb der Empfindlichkeit des Detektors.

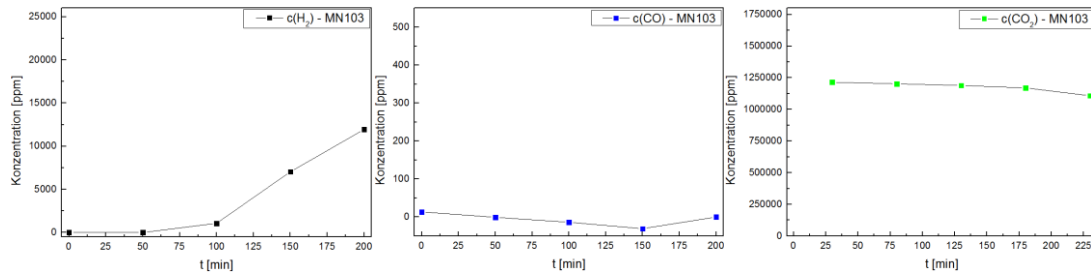


Abbildung 171: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN103 -  $H_2$  (links) /  $CO$  (mitte) /  $CO_2$  (rechts)

Der Gehalt an Wasserstoff nahm im Verlauf der Messungen stark zu.  $CO$  und  $CO_2$  blieben relativ konstant. Nachfolgend in Abbildung 172 sind die prozentualen Anteile der Konzentrationen, sowohl bezogen auf Edukt, als auch auf gesammelte Produkte, aufgetragen.

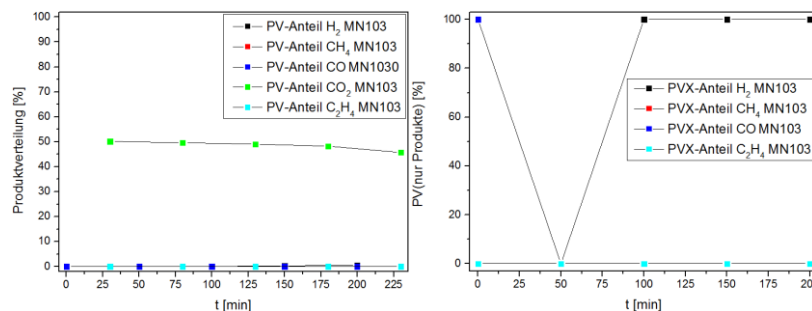


Abbildung 172: Produktverteilungen MEA MN103 - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

In der Produktverteilung ergaben sich die Gase im Mittel zu 0,28%  $H_2$ , 0,001%  $CO$  und 48,55%  $CO_2$  und rein auf die Reduktionsprodukte bezogen im Mittel zu 75%  $H_2$  zu 25%  $CO$ .

## MN104

Qualitativ brachte die Elektrolyse an MEA MN104 geringe Mengen Kohlenmonoxid und als Nebenprodukt Wasserstoff hervor. Methan und Ethylen wurden nicht gefunden. Die ermittelten Konzentrationen sind in Abbildung 173 gegen die Zeit aufgetragen. Der ohnehin schon geringe  $CO$ -Gehalt nahm über die Dauer des Batchs noch weiter ab. Wasserstoff hingegen wurde bei der ersten Messung kaum detektiert, etablierte sich danach aber und stieg zum Ende hin relativ stark an. Betrachtet man sich die Produktverteilung (Abbildung 174), so sind, wie zu erwartet, weder Kohlenmonoxid noch Wasserstoff in großen Mengen vorhanden.

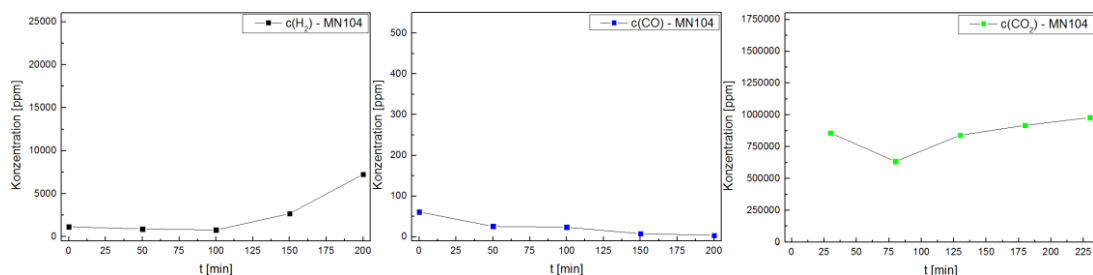


Abbildung 173: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN104 -  $H_2$  (links) /  $CO$  (mitte) /  $CO_2$  (rechts)

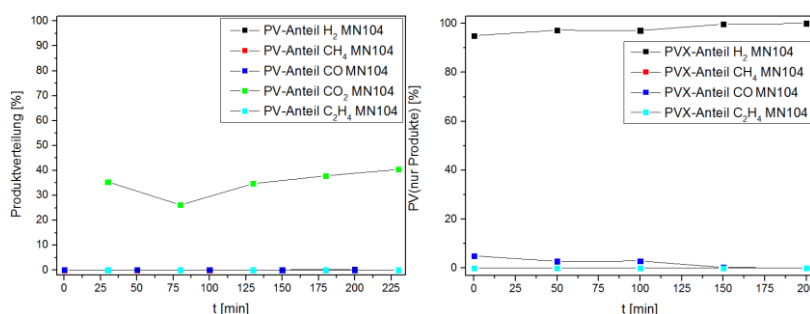


Abbildung 174: Produktverteilungen MEA MN104 - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

Die prozentualen Werte sind im Mittel 0,11% für Wasserstoff, 0,001% für Kohlenmonoxid und 34,90% für Kohlendioxid. Rein auf die Produkte bezogen erhielt man im Mittel 97,78%  $H_2$  zu 2,22%  $CH_4$ .

## MN105

Die Probe MN105 brachte als Produkte Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxid aus der  $CO_2$ -Reduktion hervor. Die ermittelten Konzentrationen sind in Abbildung 175 und Abbildung 176 dargestellt.

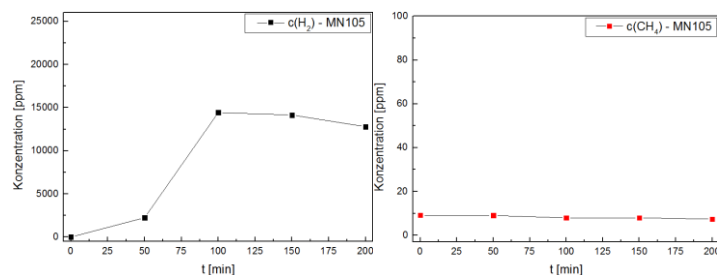


Abbildung 175: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN105 -  $H_2$  (links) /  $CH_4$  (rechts)

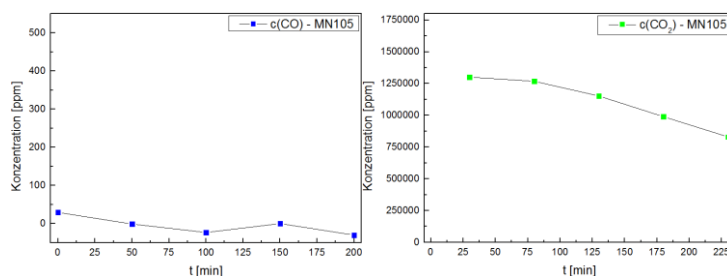


Abbildung 176: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN105 -  $CO$  (links) /  $CO_2$  (rechts)

Im Verlauf der Messungen nahm der Gehalt von Wasserstoff stark zu, die von Methan und

Kohlenmonoxid blieben relativ konstant. Ethylen konnte am Detektor nicht registriert werden.

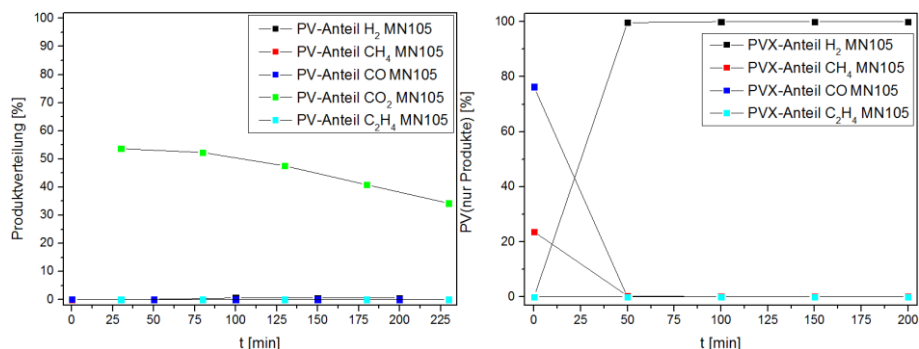


Abbildung 177: Produktverteilungen MEA MN105 - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

In den Produktverteilungen ergaben sich die Gase im Mittel zu 0,45%  $H_2$ , 0,0003%  $CH_4$ , 0,001%  $CO$  und 45,70%  $CO_2$ . Rein auf die Reduktionsprodukte bezogen, ergibt sich im Mittel eine Verteilung von 79,89%  $H_2$  zu 4,86%  $CH_4$  zu 15,23%  $CO$ .

Vergleiche:

Zur besseren Übersicht wurden die gemittelten Gehalte der in diesem Teil gezeigten Messungen in Abbildung 178 aufgetragen. Hierbei wurden die Skalierungen variiert, um die Säulen der einzelnen Produkte besser sehen zu können.

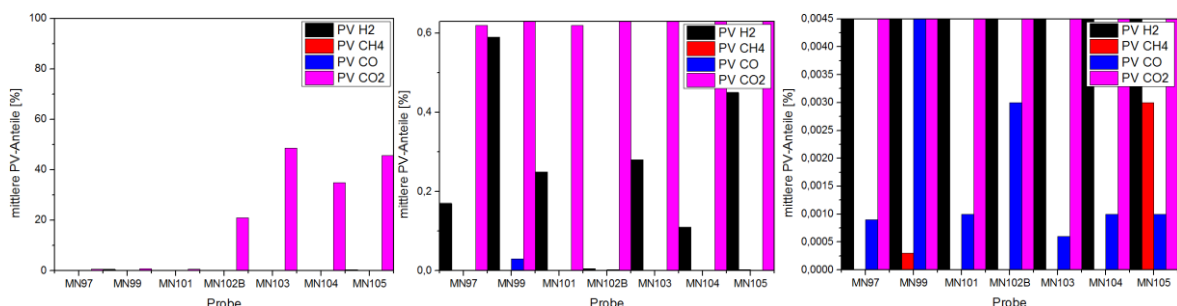


Abbildung 178: Vergleich der mittleren PV's der MEA's Variante C bei verschiedenen Skalierungen

Weiter wurden in Abbildung 179 die Reduktionsprodukte Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxid isoliert dargestellt.

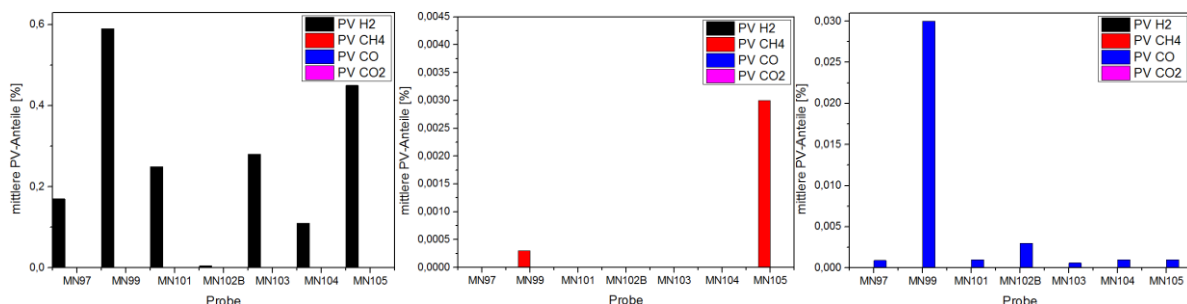


Abbildung 179: Vergleich der mittleren PV's der MEA's Variante C nach den Produktgasen

Alle MEA's haben Wasserstoff produziert, der höchste Gehalt wurde bei MN99 mit einem

Anteil von 0,59% (14.356ppm) gefunden. Methan konnte nur bei zwei Proben detektiert werden und nur in sehr geringer Menge. MEA MN105 erzeugte hier die höhere Konzentration mit 8,26ppm (0,0003%). Im Falle des Kohlenmonoxids lieferte die beste Probe einen Anteil von 0,035%. Dies entspricht einer Konzentration von 844ppm.

Um nun eine Beziehung zwischen den Parametern der Herstellung der MEA und den Produkten, bzw. der Ausbeute der Produkte zu schaffen, werden diese nun in Hinblick auf Abscheidestrom und Abscheidedauer in separaten Diagrammen betrachtet (Abbildung 181 - Abbildung 182). Zuerst jedoch werden in folgender Abbildung 180, die zu den MEA's gehörigen Diffraktogramme gezeigt, beginnend oben in schwarz mit der reinen GDL. Anhand der Legende rechts ist ersichtlich, welches XRD zu welcher Probe gehört.

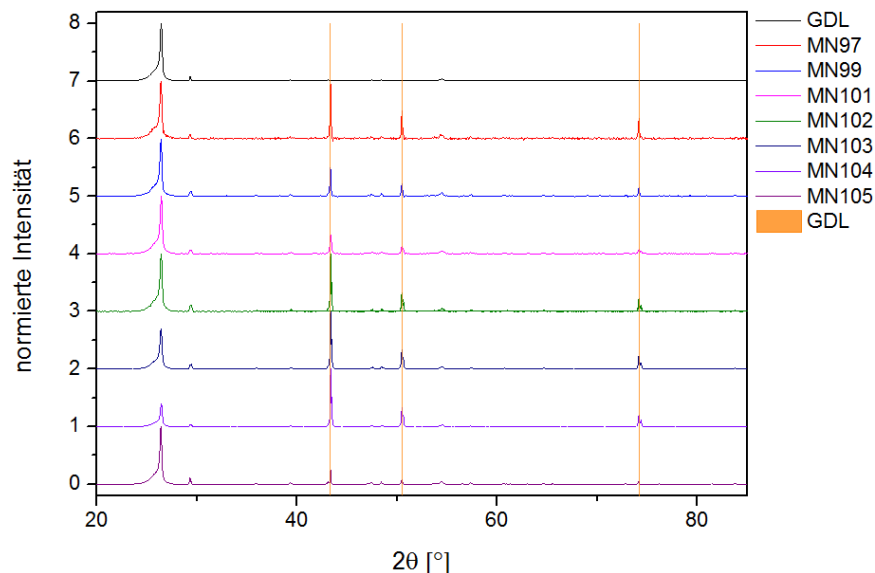


Abbildung 180: Vergleich Röntgendiffraktogramme ausgewählter Proben nach Variante C

Wie zu erwarten war, lässt sich in allen XRD's sowohl die GDL, als auch das abgeschiedene Kupfer nachweisen. Daneben konnte keine weitere Phase entdeckt werden. Aus der Halbwertsbreite des (1,1,1)-Reflexes von Kupfer ( $2\theta = 43,3^\circ$ ) wurden, über die Scherrer-Gleichung, die volumengemittelten Säulenlängen und Kristallitgrößen bestimmt. Die Wellenlänge der  $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung lag bei 0,154nm und die Scherrer-Konstante für die vorliegenden kubischen Kristallsysteme war 0,9394. Die erhaltenen Werte wurden, zusammen mit den Abscheideparametern und der abgeschiedenen Masse, in Tabelle 38 aufgelistet. Anhand der Partikelgrößen lässt sich eine weite Streuung der Werte feststellen, von 57,2 nm bis hin zu 152,7 nm. Im Vergleich zur gepulsten Abscheidung (Kapitel D.5), wurden hier eher große Partikel erhalten. Da die Gleichstromabscheidung generell zu Schichtwachstum neigt, lassen sich hier nur durch relativ kurze und geringe Ströme kleine

Probe	$I_{On}$ [mA]	$t_{On}$ [min]	$m_{Faraday}$ [g]	$\theta$ [°]	FWHM [rad]	$L_{vol}$ [nm]	$D_{vol}$ [nm]
MN97	-100	180	5,91	21,69	$2,17 \cdot 10^{-3}$	71,6	95,5
MN99	-100	240	7,88	21,66	$2,18 \cdot 10^{-3}$	71,3	95,1
MN101	-100	210	6,89	21,69	$3,63 \cdot 10^{-3}$	42,9	57,2
MN102B	-75	240	5,91	21,69	$3,56 \cdot 10^{-3}$	43,8	58,4
MN103	-125	240	9,85	21,68	$1,71 \cdot 10^{-3}$	92,1	122,8
MN104	-150	240	11,82	21,66	$1,65 \cdot 10^{-3}$	94,5	126,0
MN105	-50	240	3,94	21,68	$1,36 \cdot 10^{-3}$	114,5	152,7

Tabelle 38: Kristallitgrößenbestimmung MEA Variante C

Partikel erzeugen. Die MEA's MN97 - MN102B fallen, anhand der Partikelgrößen, noch in den Bereich der Nanoteilchen, wodurch hier die katalytische Fläche höher ist als bei den MEA's MN103 - MN105. Ob dies einen Einfluss auf die Produkte oder deren Verteilung hatte, lässt sich in der folgenden Abbildung sehen. Hier werden die prozentualen Anteile der Produkte der Proben mit unterschiedlichem Abscheidestrom gezeigt, wobei dieser von links nach rechts zunimmt. Die Abscheidedauer lag konstant bei 4h.

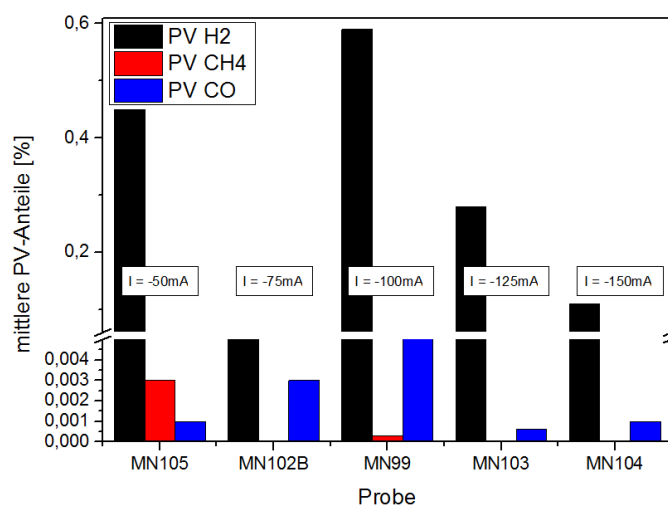


Abbildung 181: Vergleich der prozentualen Anteile von Proben Variante C mit unterschiedlichen Abscheideströmen

Eine generelle Tendenz lässt sich, anhand der gefundenen Konzentrationen, schwer festlegen. Lässt man Probe MN102B außer Acht, kann man sagen, dass mit zunehmendem Abscheidestrom der Gehalt an Wasserstoff und an Methan abnehmen. Im Gegensatz dazu nimmt die CO-Konzentration, mit Steigen des Stromes, erst zu und fällt dann wieder ab. Man könnte somit generell sagen, dass Katalysatoren, die über niedrige Ströme abgeschieden wurden, sowohl günstig auf eine Methan-, als auch auf eine Wasserstoffbildung wirken. Betrachtet man die erhaltene Partikelgröße, so lässt sich hier mit 152,7nm der größte Wert der Messreihe feststellen, bei der gleichzeitig niedrigsten abgeschiedenen Menge Kupfer mit 3,929g. Für eine CO-Erzeugung erhielt man die höchsten Konzentrationen bei einem Abscheidestrom von -100mA und einer mittleren Menge an Kupfer von 7,879g. Jedoch lagen



die meisten Produkte in sehr geringen Konzentrationen vor, was eine genaue Bestimmung der Peakflächen und somit der Konzentrationen erschwerte.

Als weiteren Vergleich wurden in folgendem Diagramm MEA's mit unterschiedlicher Abscheidezeit gezeigt. Diese nimmt von links nach rechts zu.

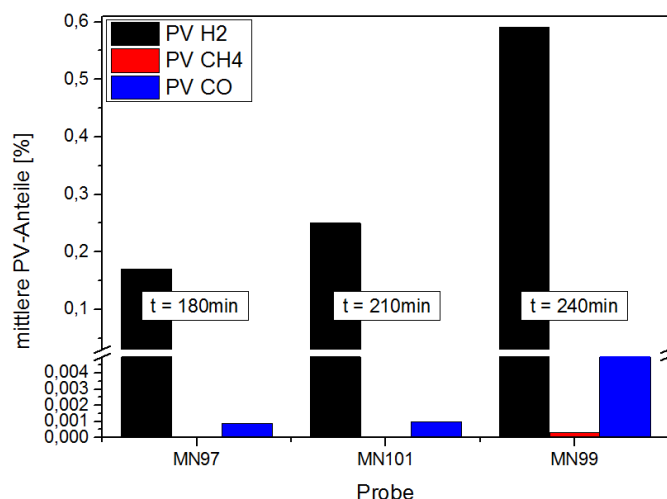


Abbildung 182: Vergleich der prozentualen Anteile von Proben Variante C mit unterschiedlicher Abscheidedauer

Es lässt sich ganz deutlich eine Steigerung der Konzentrationen an allen Produkten mit zunehmender Abscheidezeit feststellen. Durch die höhere Dauer, wurde die abgeschiedene Menge an Kupfer von 5,909g auf 7,879g gesteigert, wodurch mehr Katalysator auf der Gasdiffusionselektrode vorhanden war. Dies wirkte sich positiv sowohl auf die Konzentration als auch auf die Anzahl der Produkte aus.

Zusammenfassend lässt sich für die Membranelektrodenheiten, die nach Variante C hergestellt wurden, sagen, dass alle Proben bei der CO<sub>2</sub>-Reduktion erfolgreich waren, jedoch die erreichten Konzentrationen der Produkte sehr gering waren. Die höchsten CO- und H<sub>2</sub>-Gehalte wurden bei Probe MN99 erhalten, die einen mittleren Abscheidestrom von -100mA und eine hohe Abscheidedauer von 4h hatte. Methan konnte in MEA MN105 den besten Wert erzielen, bei einer Abscheidedauer von 4h und einem relativ niedrigen Abscheidestrom von -50mA. Es konnte festgestellt werden, dass hohe Abscheidezeiten, und damit verbunden hohe Mengen an Kupfer auf der GDL, zu besseren Produktverteilungen und höheren Effizienzen bei der Reduktion von Kohlendioxid führen. Eine Beziehung zwischen Abscheidestrom oder Partikelgröße konnte im Detail nicht hergestellt werden.

## D.5 MEA nach Variante D

Die MEA's nach Variante D wurden über Pulsstromverfahren sowohl an der WVA, als auch aus wässrigen Precursorlösungen hergestellt. Zuerst wird in Teil D.5.1 auf die Proben der WVA-Anlage eingegangen. Im Anschluss daran werden in Teil D.5.2 die Proben der wässrigen Abscheidungen behandelt.

### D.5.1 Variante D - WVA

Nachdem die Tinte auf die GDE aufgerakelt wurde, imprägnierte man diese mit einem geeigneten Precursorsalz; in dieser Arbeit wurde Kupferchlorid verwendet. Nach Entfernen des Lösemittels im temperierten Vakuumofen, wurde die GDE in der WVA zur Abscheidung verbaut. Es wurde über eine potentiometrische Abscheidung Kupfer auf den elektrochemisch aktiven Graphitpartikeln abgeschieden. Es wurde hierbei eine Reverse-pulse-plating-Technik verwendet, mit Variationen der Methodenparameter. Durch die hohe Zyklenzahl lassen sich die einzelnen Stromsprünge während eines Potenzialpulses nur schwer darstellen, daher in

Abbildung 183 über mehrere Zeitintervalle die Entstehung der Chronoamperometriegraphen.

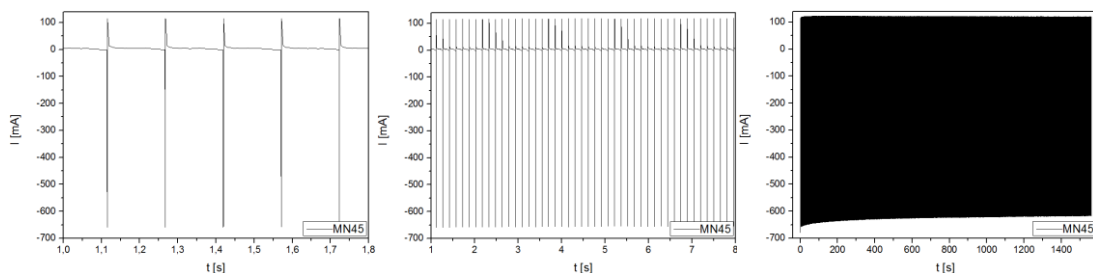


Abbildung 183: CA der potentiostatischen Abscheidung der Probe MN45 in verschiedenen Zeitintervallen bzw. Zyklenzahlen

Nachfolgend eine Tabelle mit den Abscheideparametern der gezeigten Elektroden. Wie man sieht, werden mit Erhöhung der Zyklenzahl, die Stromsprünge immer enger, bis sie nur noch als Bulk-Graph darzustellen sind.

Probe	Feststoff- gehalt	Beladung [ $\frac{mg}{cm^2}$ ]	$U_{on1}$ [V]	$t_{on1}$ [ms]	$U_{on2}$ [V]	$t_{on2}$ [ms]	$t_{off}$ [ms]
MN40	4	1	-1	1	0,05	100	50
MN41	4	1	-1	1	0,05	100	50
MN42	4	1,5	-1	1	0,05	100	50
MN50	2	5	-1	1	0,05	100	50
MN51	2	4	-1	1	0,05	100	50
MN53	2	0,5	-1	1	0,05	100	50
MN56	2	2	-2	1	0,05	100	50
MN57	2	3	-2	1	0,05	100	50

Tabelle 39: Abscheideparameter GDE Variante D - WVA

Überdies sind in der folgenden Tabelle 40 die Parameter der Elektrolyse ausgewählter MEA's.

Probe	$T_{\text{Heiz-Anode}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{Heiz-Kathode}} [^{\circ}\text{C}]$	Taupunkt [ $^{\circ}\text{C}$ ]	R.H. [%]	A.H. [ $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ]	$T_{\text{Zelle}} [^{\circ}\text{C}]$	$v_{\text{Anode}} [\frac{\text{mL}}{\text{min}}]$	$v_{\text{Kathode}} [\frac{\text{mL}}{\text{min}}]$
MN40	100	100	70	30,5	181,0	80	20	14
MN41	100	100	75	37,8	224,3	80	20	14
MN42	100	100	65	24,5	145,4	70	20	14
MN50	100	100	65	24,5	145,4	70	20	14
MN51A	75	RT	65	64,8	155,8	70	20	14
MN53A	60	RT	65	100	129,6	70	20	14
MN53B	70	RT	65	80,2	158,1	70	20	14
MN56	80	80	75	81,3	237,0	70	20	14
MN57	80	80	65	52,7	153,6	80	20	14

Tabelle 40: Elektrolyseparameter MEA Variante D - WVA

Im Folgenden nun die zugehörigen Messungen. Für Probe MN40 sind exemplarisch die Chromatogramme und die Tabelle der peakrelevanten Daten gezeigt. Für die danach folgenden MEA's sind nur noch die Konzentrations-Zeit- und die Produktverteilungsdiagramme dargestellt. Chromatogramme werden nur noch bei besonderen Vorkommnissen dargestellt. In der Regel wurde an beiden Detektoren (PDD und WLD) im Wechsel eine Analyse des Produktgemisches aufgegeben. Die Aufgabezeiten waren beginnend mit dem PDD 0, 30, 50, 80, 100, 130, 150, 180, 200, 230, 250 und 280min.

Probe MN40:

Die Parameter der potentiostatischen Abscheidung sind in Tabelle 39 ersichtlich. Der Feststoffgehalt der Tinte betrug 4% und die Beladung wurde, in Anlehnung an Erfahrungswerte mit der WVA bei der Platinabscheidung, auf  $1 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$  ausgelegt. Als Precursor wurde  $\text{CuCl}_2$ , in einer entsprechenden Menge, in Ethanol gelöst und nach Imprägnierung im Vakuumofen amperometrisch abgeschieden (Abbildung 184).

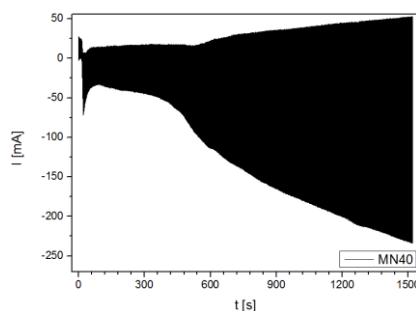


Abbildung 184: Potentiostatische Abscheidung der Probe MN40 an der WVA

Anhand des CA-Profiles sieht man, dass mit zunehmender Abscheidung die Stromspitzen der

Potenzialpulse steigen und die Abscheidung stattfindet. Nach Abscheidung und Verpressen wurde die MEA in der Elektrolysezelle gemessen. Durch den Batch-Betrieb am GC wurden in regelmäßigen Zeitintervallen Chromatogramme erhalten. Diese sind in Abbildung 185 - Abbildung 188 zu sehen, beginnend mit denen des Pulsed-Discharge-Detektors.

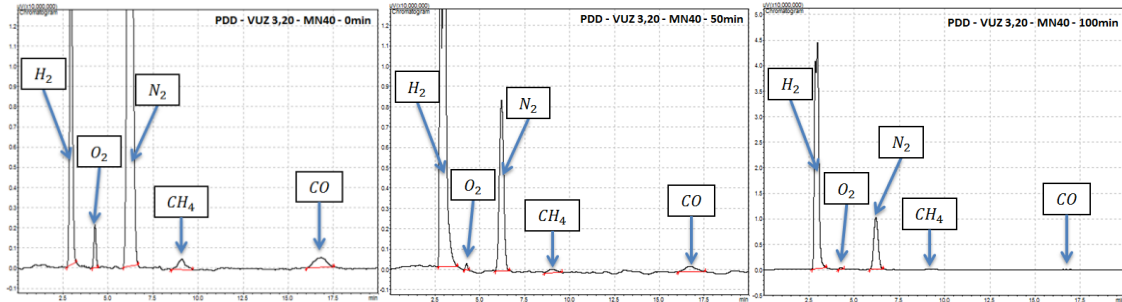


Abbildung 185: Chromatogramme PDD MEA MN40 - 0min (links) / 50min (mitte) / 100min (rechts)

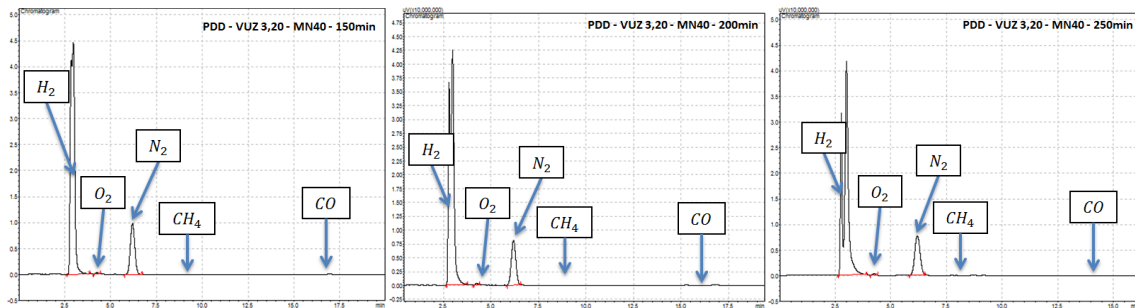


Abbildung 186: Chromatogramme PDD MEA MN40 - 150min (links) / 200min (mitte) / 250min (rechts)

In den beiden kommenden Abbildungen die Chromatogramme am WLD von MEA MN40.

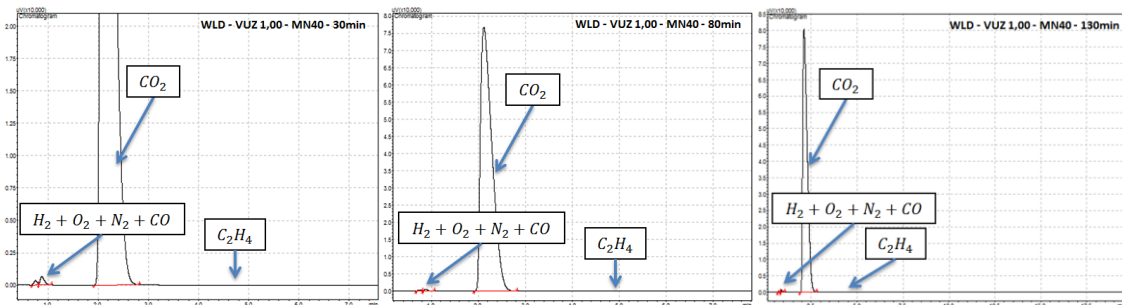


Abbildung 187: Chromatogramme WLD MEA MN40 - 30min (links) / 80min (mitte) / 130min (rechts)

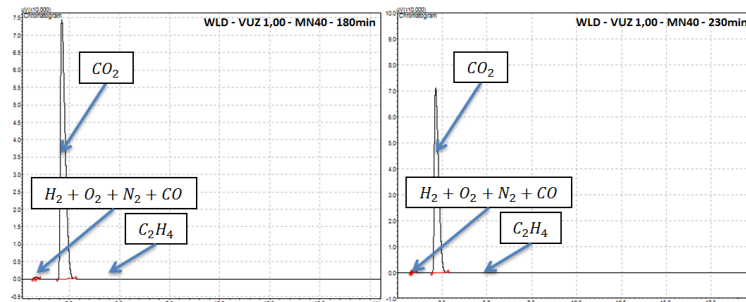


Abbildung 188: Chromatogramme WLD MEA MN40 - 180min (links) / 230min (rechts)

Die detektierten Peaks, deren Peakflächen und die über die Kalibrierkurven bestimmten Konzentrationen daraus sind in folgender Tabelle 41 aufgelistet.

Name	Zeit in min	Detektor	Peak	Retentionszeit	Peakfläche	Peakhöhe	Konz. in ppm	$\Delta c$ in ppm	PV in %	Fehler PV in %
MN40	0	PDD	H2	2,95	1,80E+08	1,59E+07	5,58E+03	3,14E+02	0,23	0,01
MN40	0	PDD	O2	4,28	1,83E+07	2,12E+06	-	-	-	-
MN40	0	PDD	N2	6,21	6,91E+08	3,59E+07	-	-	-	-
MN40	0	PDD	CH4	9,10	1,56E+07	5,29E+05	7,85E+01	1,39E+01	0,003	0,001
MN40	0	PDD	CO	16,82	2,35E+07	4,83E+05	4,97E+02	9,73E+01	0,02	0,004
MN40	30	WLD	CO2	21,24	1,24E+06	7,36E+04	1,22E+06	7,81E+01	50,44	0,003
MN40	30	WLD	C2H4	-	-	-	#WERT!	#WERT!	#WERT!	#WERT!
MN40	50	PDD	H2	3,00	6,43E+08	4,25E+07	1,99E+04	9,73E+02	0,82	0,04
MN40	50	PDD	O2	4,25	2,42E+06	3,08E+05	-	-	-	-
MN40	50	PDD	N2	6,20	1,42E+08	8,39E+06	-	-	-	-
MN40	50	PDD	CH4	9,09	5,77E+06	1,75E+05	3,34E+01	1,09E+01	0,001	0,0004
MN40	50	PDD	CO	16,78	1,24E+07	2,80E+05	2,44E+02	9,07E+01	0,01	0,004
MN40	80	WLD	CO2	2,12	1,30E+06	7,68E+04	1,29E+06	7,78E+01	53,07	0,003
MN40	80	WLD	C2H4	-	-	-	#WERT!	#WERT!	#WERT!	#WERT!
MN40	100	PDD	H2	2,97	7,12E+08	4,42E+07	2,20E+04	1,07E+03	0,91	0,04
MN40	100	PDD	O2	4,26	3,17E+06	3,72E+05	-	-	-	-
MN40	100	PDD	N2	6,20	1,75E+08	1,02E+07	-	-	-	-
MN40	100	PDD	CH4	-	-	-	#WERT!	#WERT!	#WERT!	#WERT!
MN40	100	PDD	CO	-	-	-	#WERT!	#WERT!	#WERT!	#WERT!
MN40	130	WLD	CO2	2,13	1,26E+06	7,45E+04	1,24E+06	7,78E+01	51,10	0,003
MN40	130	WLD	C2H4	-	-	-	#WERT!	#WERT!	#WERT!	#WERT!
MN40	150	PDD	H2	2,96	7,17E+08	4,44E+07	2,22E+04	1,08E+03	0,91	0,04
MN40	150	PDD	O2	4,25	2,47E+06	3,08E+05	-	-	-	-
MN40	150	PDD	N2	6,20	1,65E+08	9,84E+06	-	-	-	-
MN40	150	PDD	CH4	-	-	-	#WERT!	#WERT!	#WERT!	#WERT!
MN40	150	PDD	CO	-	-	-	#WERT!	#WERT!	#WERT!	#WERT!
MN40	180	WLD	CO2	2,11	1,39E+06	8,06E+04	1,37E+06	7,78E+01	56,61	0,003
MN40	180	WLD	C2H4	-	-	-	#WERT!	#WERT!	#WERT!	#WERT!
MN40	200	PDD	H2	2,99	6,85E+08	4,24E+07	2,12E+04	1,03E+03	0,87	0,04
MN40	200	PDD	O2	4,25	2,45E+06	2,91E+05	-	-	-	-
MN40	200	PDD	N2	6,19	1,35E+08	8,10E+06	-	-	-	-
MN40	200	PDD	CH4	-	-	-	#WERT!	#WERT!	#WERT!	#WERT!
MN40	200	PDD	CO	-	-	-	#WERT!	#WERT!	#WERT!	#WERT!
MN40	230	WLD	CO2	2,13	1,18E+06	7,11E+04	1,16E+06	7,78E+01	48,03	0,003
MN40	230	WLD	C2H4	-	-	-	#WERT!	#WERT!	#WERT!	#WERT!
MN40	250	PDD	H2	3,00	6,01E+08	4,17E+07	1,86E+04	9,13E+02	0,77	0,04
MN40	250	PDD	O2	4,24	2,51E+06	3,02E+05	-	-	-	-
MN40	250	PDD	N2	6,19	1,27E+08	7,64E+06	-	-	-	-
MN40	250	PDD	CH4	-	-	-	#WERT!	#WERT!	#WERT!	#WERT!
MN40	250	PDD	CO	-	-	-	#WERT!	#WERT!	#WERT!	#WERT!

Tabelle 41: Peakrelevante Daten der am GC vermessenen MEA MN40

Zur besseren Veranschaulichung wurden die Konzentrationen der einzelnen Produkte nochmals in separaten Konzentration-Zeit-Diagrammen aufgetragen (Abbildung 189 - Abbildung 190).

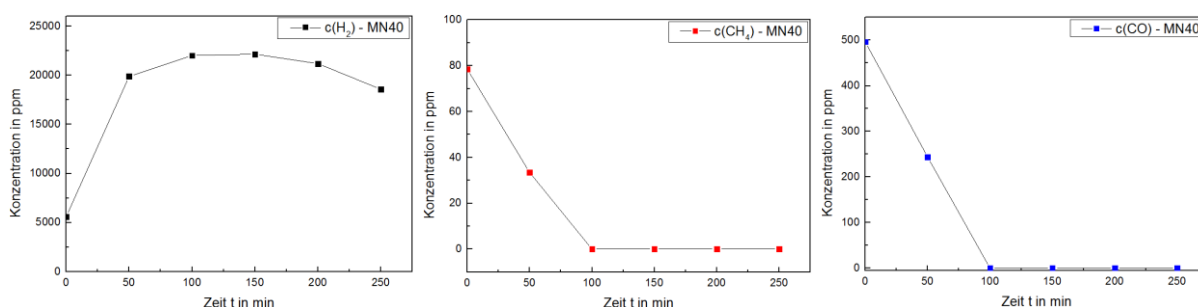


Abbildung 189: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN40 - H<sub>2</sub> (links) / CH<sub>4</sub> (mitte) / CO (rechts)

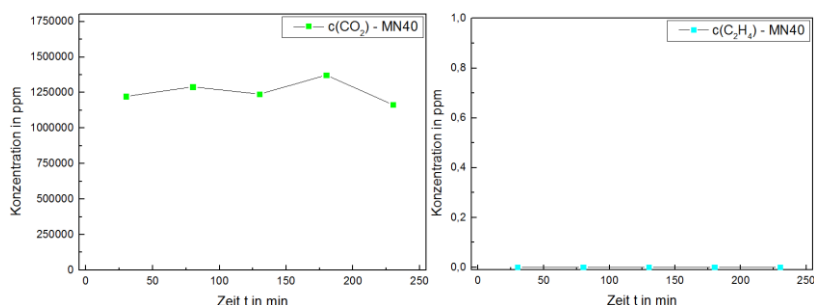


Abbildung 190: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN40 - CO<sub>2</sub> (links) / C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (rechts)

Es konnten als Produkte Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxid nachgewiesen werden. Darüber hinaus fällt auf, dass die Konzentrationen für Methan und Kohlenmonoxid nach den ersten Messungen unter die Nachweisgrenze fallen. Die Konzentration des Wasserstoffs hingegen nimmt nach der ersten Messung zu und bleibt im restlichen Verlauf der Batch-

Messreihe relativ konstant. Ethylen konnte nicht nachgewiesen werden. Die detektierten Mengen sind, zur Veranschaulichung der Produktverteilung, in Bezug auf Kohlendioxid und auf die produzierten Gase in Abbildung 191 zu sehen.

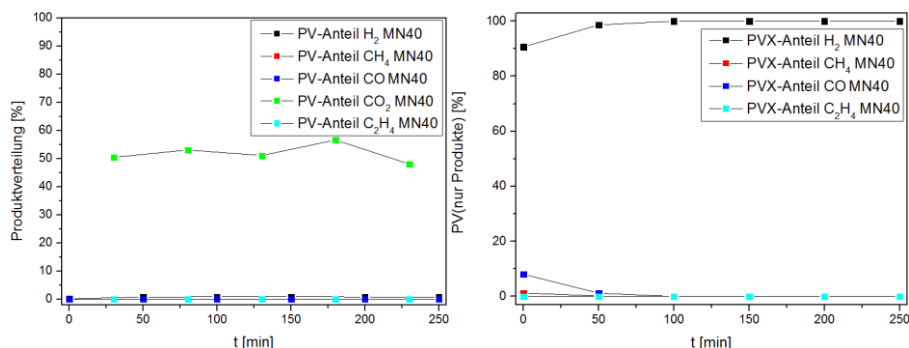


Abbildung 191: Produktverteilungen MEA MN40 - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

Anhand der gemessenen Peaks lässt sich im Mittel eine Produktverteilung von 0,53% H<sub>2</sub> zu 0,002% CH<sub>4</sub> zu 0,02% CO zu 51,85% CO<sub>2</sub>. Rein auf die Reduktionsprodukte bezogen, ergibt sich im Mittel eine Verteilung von 98,21% H<sub>2</sub> zu 0,72% CH<sub>4</sub> zu 4,64% CO. Wie bereits in den Chromatogrammen gesehen, nimmt der Anteil an Wasserstoff zu, die Anteile an Methan und Kohlendioxid ab.

Probe MN41:

Die Parameter der potentiostatischen Abscheidung sind in Tabelle 39 ersichtlich. Der Feststoffgehalt der Tinte betrug 4% und die Beladung entsprach  $1 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ . Als Precursor wurde CuCl<sub>2</sub> verwendet und nach Imprägnierung im Vakuumofen amperometrisch abgeschieden.

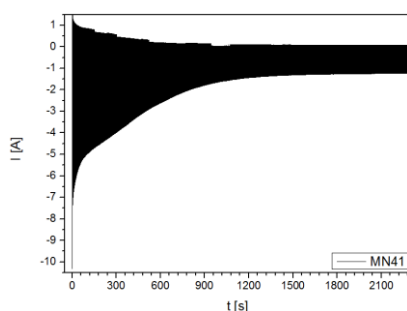


Abbildung 192: Potentiostatische Abscheidung der Probe MN41 an der WVA

Das Abscheideprofil zeigt eine Abnahme des Stromes über die Zeit, wodurch die Stromspitzen einem Grenzstrom zwischen Oxidationspuls und Reduktionspuls entgegen streben. Dies spricht für eine vollständige Abscheidung des Precursors auf der GDE. Die erhaltenen Chromatogramme sind in Abbildung 193, Abbildung 185 und Abbildung 194 zu sehen.

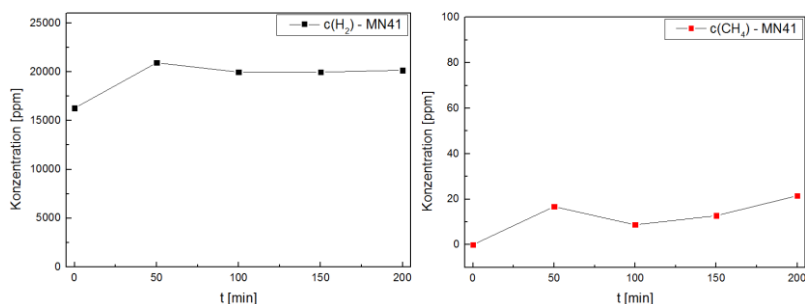


Abbildung 193: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN41 -  $H_2$  (links) /  $CH_4$  (rechts)

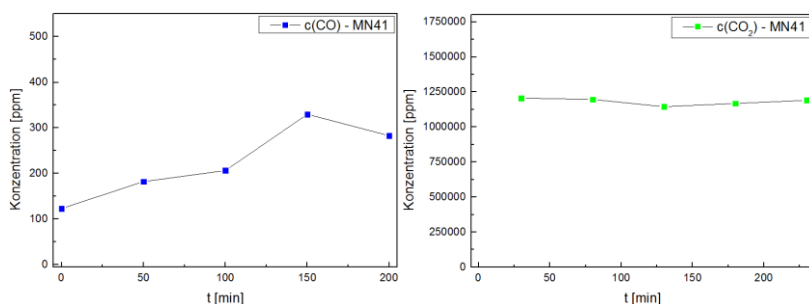


Abbildung 194: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN41 -  $CO$  (links) /  $CO_2$  (rechts)

Als Produkte wurden Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxid erhalten. Im Verlauf der Messung nahmen die Gehalte an Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxid geringfügig zu.

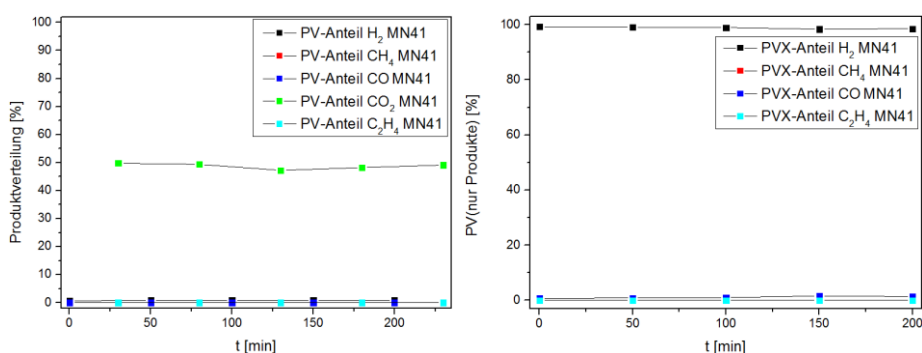


Abbildung 195: Produktverteilungen MEA MN41 - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

In der Produktverteilung ergaben sich die Gase im Mittel zu 0,80%  $H_2$ , 0,001%  $CH_4$ , 0,01%  $CO$  und 48,73%  $CO_2$ . Rein auf die Reduktionsprodukte bezogen, ergibt sich im Mittel eine Verteilung von 98,81%  $H_2$  zu 0,073%  $CH_4$  zu 1,13%  $CO$ . Wie bereits in den Chromatogrammen gesehen, nimmt der Anteil an Wasserstoff leicht ab und die Anteile an Methan und Kohlendioxid leicht zu. Jedoch ist dieser Effekt relativ gering.

Probe MN42:

Die Parameter der potentiostatischen Abscheidung sind in Tabelle 39 ersichtlich. Der Feststoffgehalt der Tinte betrug 4% und die Beladung entsprach  $1,5 \frac{mg}{cm^2}$ . Anhand der CAA-Kurve (Abbildung 196) ist ersichtlich, dass der stetige Bereich, und somit das Ende der

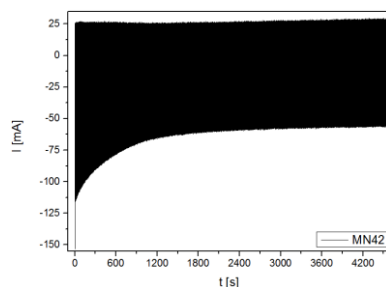


Abbildung 196: Potentiostatische Abscheidung der Probe MN42 an der WVA

Abscheidung, erreicht ist. Abbildung 197 und Abbildung 198 zeigen die aus den Chromatogrammen entnommenen Konzentrationen.

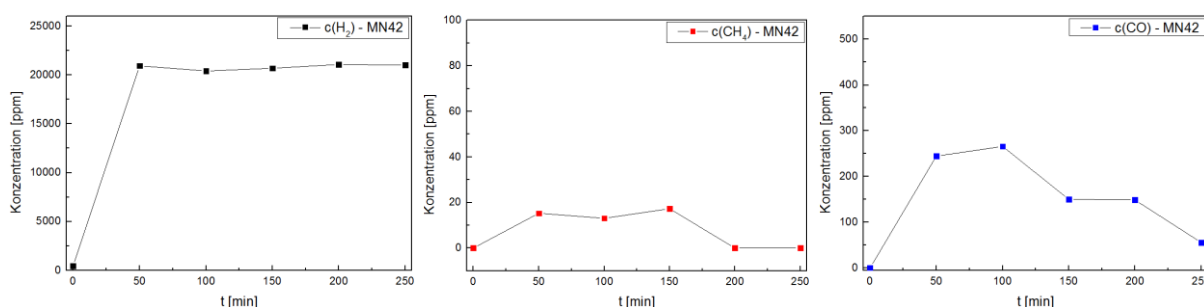


Abbildung 197: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN42 -  $H_2$  (links) /  $CH_4$  (mitte) /  $CO$  (rechts)

Bei der Reduktion des Kohlendioxids wurden Methan und Kohlenmonoxid gebildet. Ethylen konnte nicht detektiert werden und Wasserstoff trat als Nebenprodukt auf.

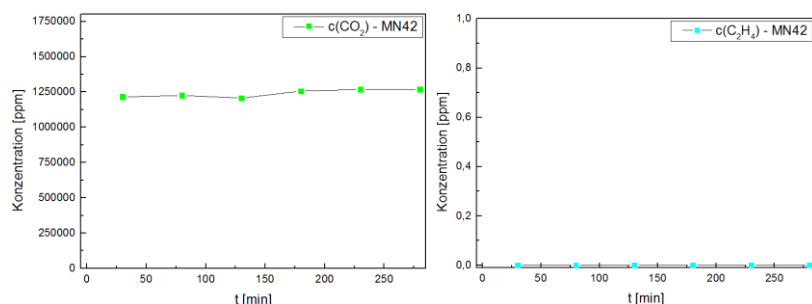


Abbildung 198: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN42 -  $CO_2$  (links) /  $C_2H_4$  (rechts)

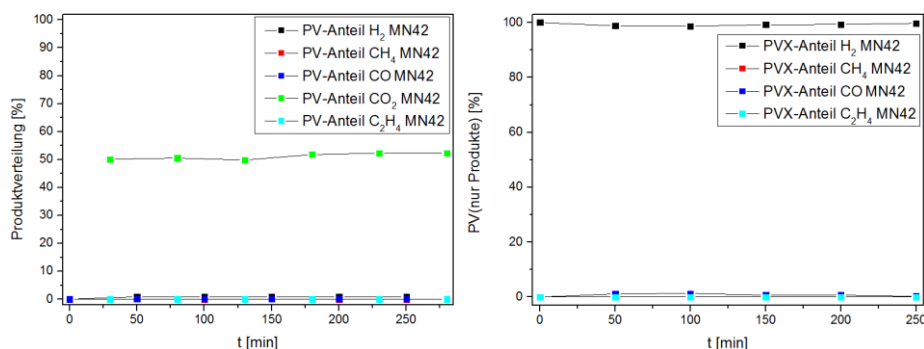


Abbildung 199: Produktverteilungen MEA MN42 - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

In der Produktverteilung ergaben sich die Gase im Mittel zu 0,72%  $H_2$ , 0,001%  $CH_4$ , 0,007%  $CO$  und 51,15%  $CO_2$  und rein auf die Reduktionsprodukte bezogen, im Mittel zu 99,28%  $H_2$  zu 0,073%  $CH_4$  zu 0,83%  $CO$ .



Probe MN50:

Die Parameter der potentiostatischen Abscheidung sind in Tabelle 39 ersichtlich. Der Feststoffgehalt der Tinte betrug 2% und die Beladung entsprach  $5 \frac{mg}{cm^2}$ . Nachfolgend in Abbildung 200 ist das Stromprofil der Potentialpulse zu sehen.

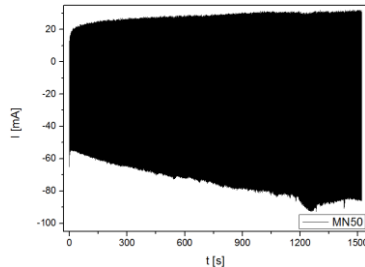


Abbildung 200: Potentiostatische Abscheidung der Probe MN50 an der WVA

Abbildung 201 zeigen die aus den Chromatogrammen entnommenen Konzentrationen.

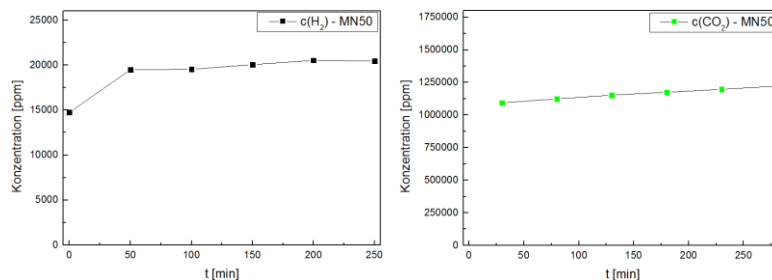


Abbildung 201: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN50 -  $H_2$  (links) /  $CO_2$  (rechts)

Als einziges Produkt konnte Wasserstoff gefunden werden. In Abbildung 202 sind die zugehörigen Produktverteilungen zu sehen.

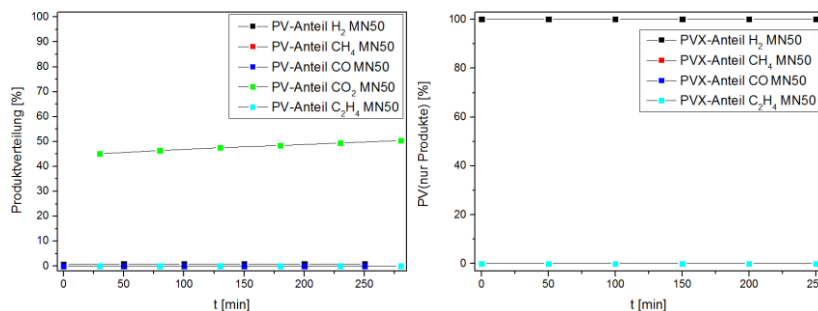


Abbildung 202: Produktverteilungen MEA MN50 - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

Die Produktverteilung wurde zu 0,79%  $H_2$  und 47,88%  $CO_2$  bestimmt. Rein auf die Reduktionsprodukte bezogen ergibt erwartungsgemäß eine Verteilung von 100%  $H_2$ .

Probe MN51A:

Die Parameter der potentiostatischen Abscheidung sind in Tabelle 39 ersichtlich. Der Feststoffgehalt der Tinte betrug 2% und die Beladung entsprach  $4 \frac{mg}{cm^2}$ . Als Precursor wurde

$\text{CuCl}_2$  verwendet und nach Imprägnierung im Vakuumofen amperometrisch abgeschieden.

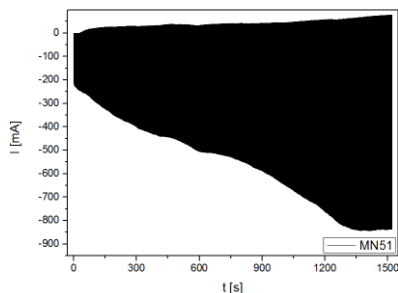


Abbildung 203: Potentiostatische Abscheidung der Probe MN51 an der WVA

Die hergestellte MEA wurde insgesamt zweimal in der Elektrolysezelle bei verschiedenen Parametern (Tabelle 40) gemessen. Die erhaltenen Chromatogramme von MN51A sind in Abbildung 204 zu sehen. Probe MN51B wurde verworfen. Darüber hinaus sind die Produktverteilungen in Abbildung 205 abgebildet.

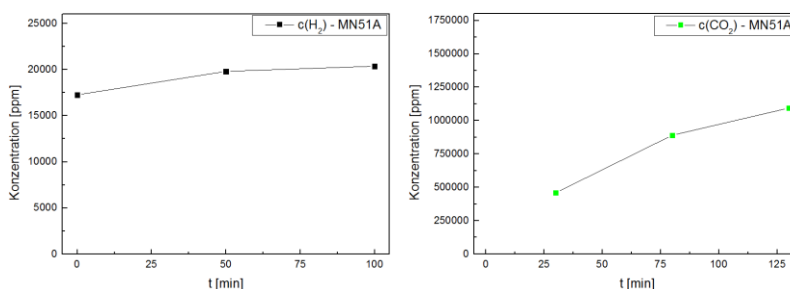


Abbildung 204: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN51A -  $\text{H}_2$  (links) /  $\text{CO}_2$  (rechts)

Einziges Produkt in Probe MN51A war Wasserstoff. Es konnten keine Reduktionsprodukte von Kohlendioxid gefunden werden.

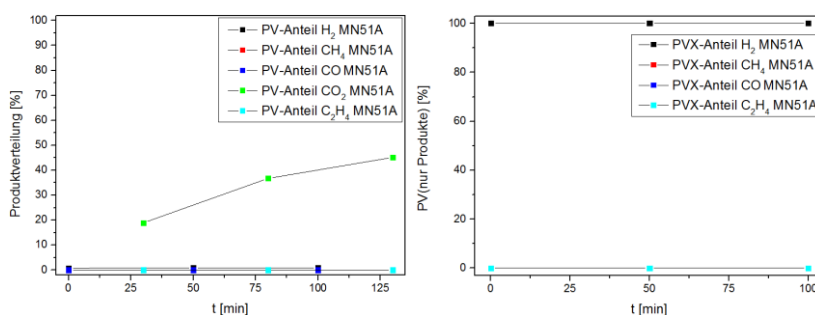


Abbildung 205: Produktverteilungen MEA MN51A - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

Die prozentuale Verteilung in Bezug auf  $\text{CO}_2$  ergab sich zu 0,79% für  $\text{H}_2$  und 33,86% für  $\text{CO}_2$ . Bezogen auf die Produkte selbst sind es zu 100%  $\text{H}_2$ .

Probe MN53A+B:

Die Parameter der potentiostatischen Abscheidung sind in Tabelle 39 ersichtlich. Der Feststoffgehalt der Tinte betrug 2% und die Beladung entsprach  $0,5 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ . Probe MN53 wurde

zweimal unter verschiedenen Parametern (Tabelle 40) vermessen.

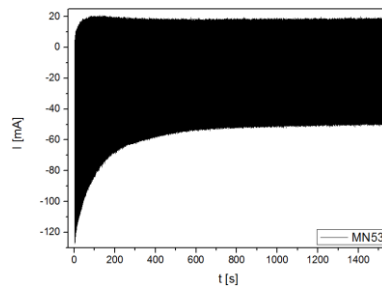


Abbildung 206: Potentiostatische Abscheidung der Probe MN53 an der WVA

Anhand der CAA-Kurve (Abbildung 206) ist ersichtlich, dass der stetige Bereich, und somit das Ende der Abscheidung, erreicht ist. Abbildung 207 zeigt die aus den Chromatogrammen entnommenen Konzentrationen.

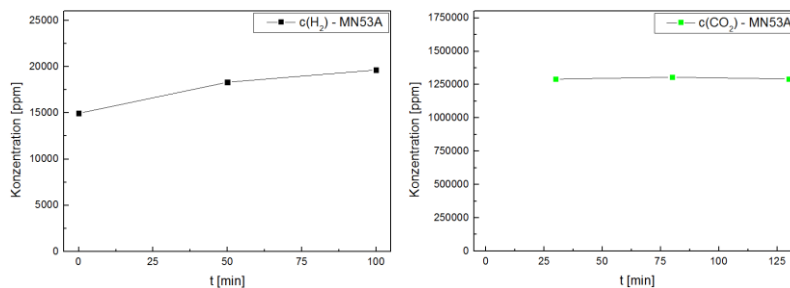


Abbildung 207: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN53A -  $H_2$  (links) /  $CO_2$  (rechts)

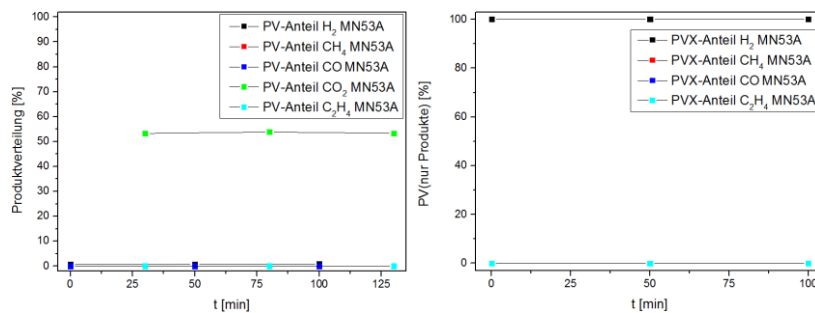


Abbildung 208: Produktverteilungen MEA MN53A - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

Als Produkt wurde Wasserstoff detektiert. Anhand der gemessenen Peaks ergibt sich die Produktverteilung im Mittel zu 0,73%  $H_2$  zu 53,46%  $CO_2$ . Rein auf die Reduktionsprodukte bezogen erhielt man 100%  $H_2$ . In Abbildung 209 sind die Konzentrationen und Produktverteilungen von Messung MN53B abgebildet.

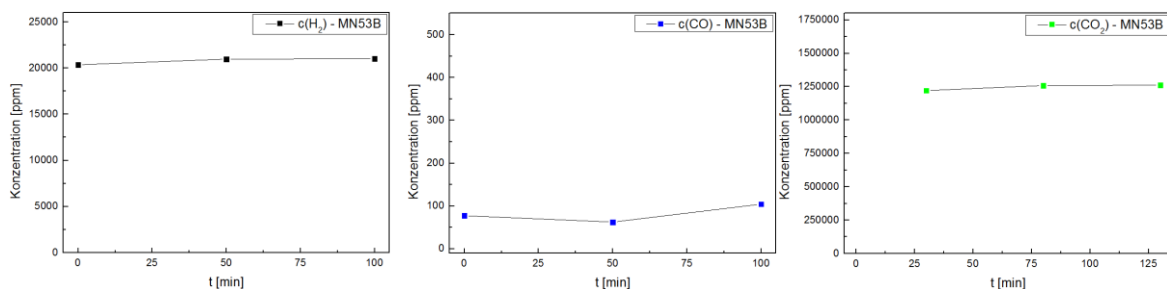


Abbildung 209: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN53B -  $H_2$  (links) /  $CO$  (mitte) /  $CO_2$  (rechts)

Als Produkte ließen sich Kohlenmonoxid und Wasserstoff identifizieren. Methan und Ethylen wurden nicht entdeckt.

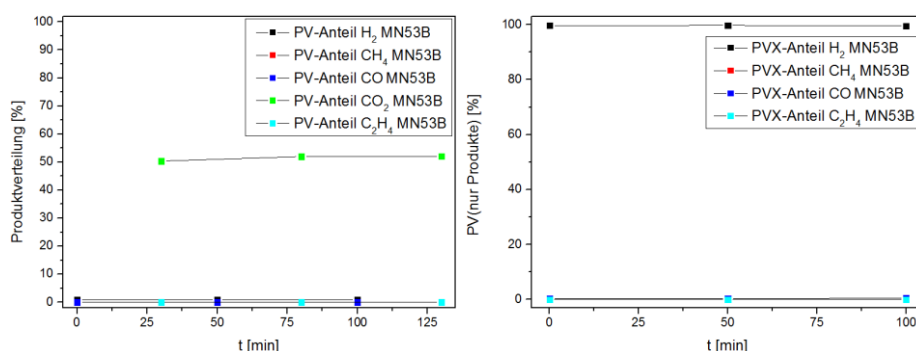


Abbildung 210: Produktverteilungen MEA MN53B - bezogen auf Edukt (links) / bezogen auf Produkte (rechts)

Anhand der gemessenen Peaks lässt sich im Mittel eine Produktverteilung von 0,86% H<sub>2</sub> zu 0,0003% CO zu 51,43% CO<sub>2</sub> bestimmen. Rein auf die Reduktionsprodukte bezogen ergibt sich im Mittel eine Verteilung von 99,61% H<sub>2</sub> zu 0,39% CO.

#### Probe MN56:

Die Parameter der potentiostatischen Abscheidung sind in Tabelle 39 ersichtlich. Der Feststoffgehalt der Tinte betrug 2% und die Beladung entsprach  $2 \frac{mg}{cm^2}$ . Nachfolgend in

Abbildung 211 ist das Stromprofil der Potentialpulse zu sehen.

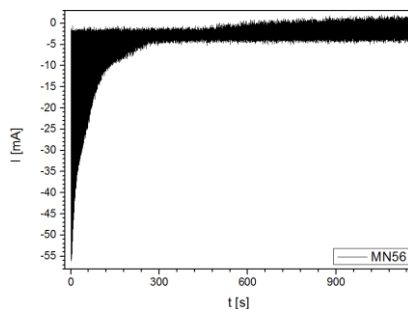


Abbildung 211: Potentiostatische Abscheidung der Probe MN56 an der WVA

Wie man in obigem Diagramm deutlich sieht, wurde der Precursor vollständig abgeschieden, wodurch sich die Stromspitzen einem linearen Bereich angenähert haben. In Abbildung 212 sind sowohl die aus den Chromatogrammen entnommenen Konzentrationen, als auch die Produktverteilung zu sehen. Bei dieser Probe gilt es noch zu beachten, dass keine Messungen am WLD gemacht wurden, daher nur die Konzentrationen der am PDD bestimmten Gase in den folgenden Graphiken abgebildet sind. Als Reduktionsprodukt wurde Kohlenmonoxid und geringe Mengen Wasserstoff gefunden.

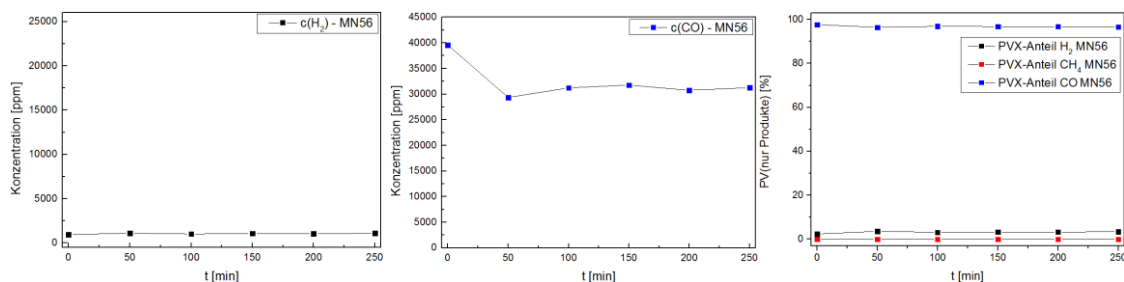


Abbildung 212: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN56 -  $H_2$  (links) / CO (mitte) und Produktverteilungen - bezogen auf Produkte (rechts)

Da keine Messungen am WLD gemacht wurden, lässt sich keine Aussage über den prozentualen Anteil von  $CO_2$  machen, aber die Anteile der Produkte lassen sich dennoch berechnen, diese sind im Mittel 0,04%  $H_2$  und 1,33% CO. Rein bezogen auf die Produkte ergibt sich im Mittel 3,17%  $H_2$  zu 96,83% CO.

Probe MN57:

Die Parameter der potentiostatischen Abscheidung sind in Tabelle 39 ersichtlich. Der Feststoffgehalt der Tinte betrug 2% und die Beladung entsprach  $3 \frac{mg}{cm^2}$ . Nachfolgend in

Abbildung 213 ist das Stromprofil der Potentialpulse zu sehen.

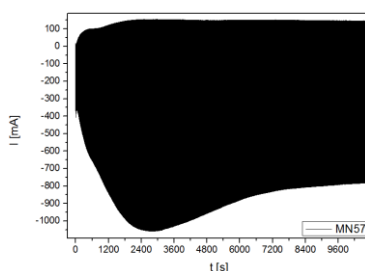


Abbildung 213: Potentiostatische Abscheidung der Probe MN57 an der WVA

In Abbildung 214 sind die aus den Chromatogrammen entnommenen Konzentrationen zu sehen. Bei dieser Probe gilt es noch zu beachten, dass keine Messungen am WLD gemacht wurden, daher nur die Konzentrationen der am PDD bestimmten Gase abgebildet sind.

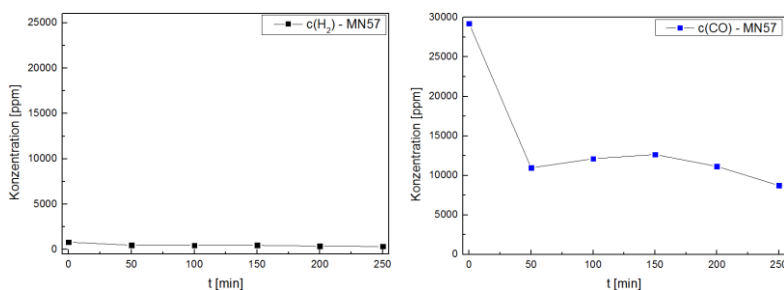


Abbildung 214: Konzentrationen der produzierten Gase aus der Elektrolyse an MEA MN57 -  $H_2$  (links) / CO (rechts)

Als Reduktionsprodukte wurden Kohlenmonoxid und geringe Mengen Wasserstoff gefunden.

Abbildung 215 zeigt die Produktverteilung.

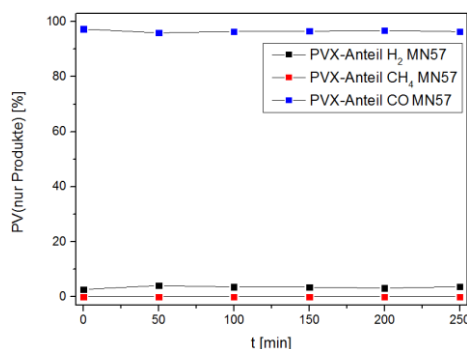


Abbildung 215: Produktverteilungen MEA MN57 - bezogen auf Produkte (rechts)

Da keine Messungen am WLD gemacht wurden, lässt sich keine Aussage über den prozentualen Anteil von CO<sub>2</sub> machen, aber die Anteile der Produkte lassen sich dennoch berechnen, diese sind im Mittel 0,02% H<sub>2</sub> und 0,58% CO. Rein bezogen auf die Produkte ergibt sich im Mittel 3,47% H<sub>2</sub> zu 96,53% CO.

### Vergleiche der Proben:

Wie bei den Proben der bisher besprochenen Varianten A-C wurden hier ebenfalls Vergleiche unter ausgewählten Proben gezogen, um den Einfluss bestimmter Parameter auf die Produkte oder die Verteilung dieser kenntlich zu machen. In Abbildung 216 sind die mittleren prozentualen Anteile der Produkte (bezogen auf das Edukt) für verschiedene Skalierungen aufgetragen. Bei MEA MN56 und MN57 gilt zu beachten, dass diese nur am PDD gemessen wurden, wodurch die prozentualen Gehalte von CO<sub>2</sub> an entsprechender Stelle fehlen.

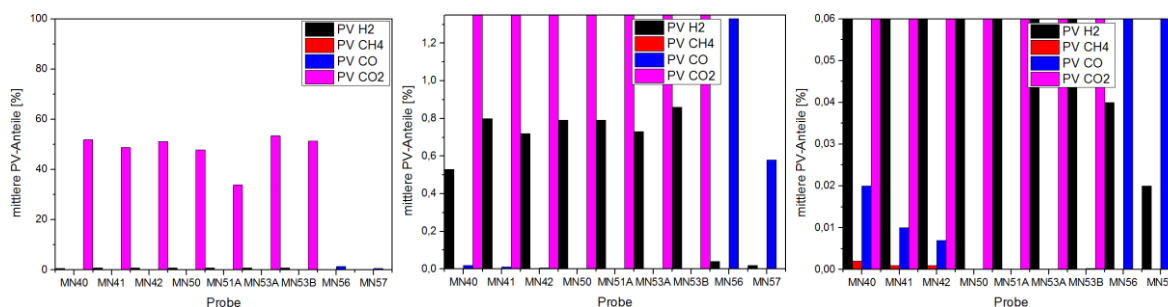


Abbildung 216: Vergleich der mittleren PV's der MEA's Variante D -WVA bei verschiedenen Skalierungen

Bei den ausgewählten Proben konnten fünf mit einer CO-Bildung und drei mit einer Methan-Bildung nachgewiesen werden. Die HER konnte nicht vermieden werden, jedoch sind die Bildungs-raten relativ niedrig. Es waren vier Proben mit reiner H<sub>2</sub>-Elektrolyse vertreten und zwei mit relativ hohen CO-Bildungs-raten. Zur besseren Beurteilung wurden in Abbildung 217 die einzelnen Produkte, Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxid isoliert dargestellt.

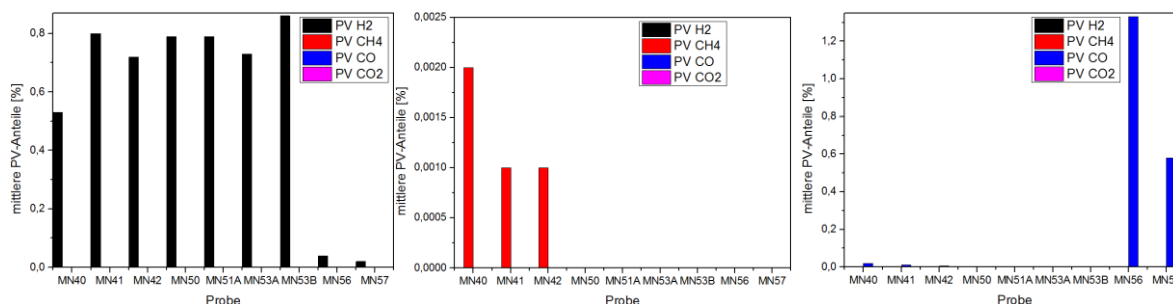


Abbildung 217: Vergleich der mittleren PV's der MEA's Variante D-WVA nach den Produktgasen

Wie bereits erwähnt, kam es durchweg zu einer Wasserstoffproduktion, außer bei den Proben MN56 und MN57. Hier war der Gehalt an H<sub>2</sub> relativ niedrig und im Gegenzug der Gehalt an CO relativ hoch. Der höchste prozentuale Gehalt an CO lag bei 1,33%, der höchste bei H<sub>2</sub> bei 0,86%. Es konnten in den Proben MN40, MN41 und MN42 geringe Mengen an Methan nachgewiesen werden, bei den restlichen MEA's wurde nichts gefunden. Die höchste Konzentration an CH<sub>4</sub> lag bei 0,002%.

Um die Produktverteilung und -ausbeute in Zusammenhang mit den Prozess- und Zellparametern zu stellen, werden nun nachfolgend mehrere Vergleichsdiagramme dargestellt. Beginnend in Abbildung 218 mit einem Vergleich der Beladungen, also der Variation der eingesetzten mg an Kupfer bezogen auf die Elektrodenfläche. Aufgezeigt sind Proben von  $0,5 - 5 \frac{mg}{cm^2}$ .

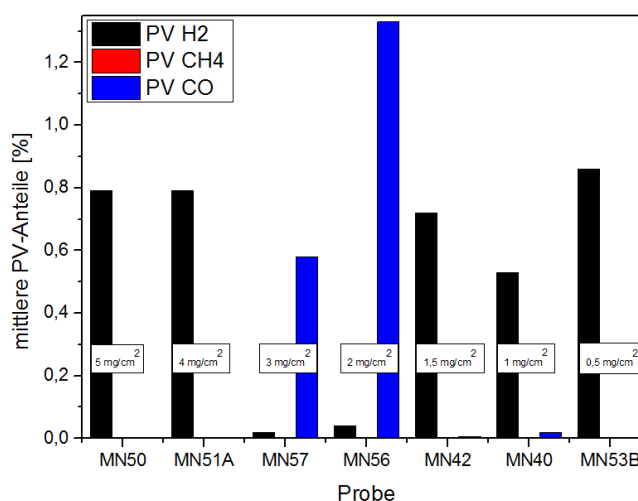


Abbildung 218: Vergleich der prozentualen Anteile von Proben Variante D-WVA mit unterschiedlichen Beladungsgraden

Es stellte sich heraus, dass eine mittlere Beladung mit  $2-3 \frac{mg}{cm^2}$  die höchsten Ausbeuten bei der Reduktion lieferten. Eine Erhöhung der Beladungsmenge brachte keinen positiven Effekt. Dies lässt sich durch die Herstellung über die gepulste Abscheidung erklären. Sind die Beladungen zu niedrig, scheidet sich nur wenig Kupfer auf der elektrochemisch aktiven

Elektrodenoberfläche ab. Durch Erhöhung lässt sich mehr Kupfer abscheiden, aber durch die hohen, jedoch kurzen Potentialpulse dauert die Abscheidung entsprechend länger, liefert dennoch eine höhere Katalysatorfläche, da die Partikel kleiner sind. Ab einem gewissen Punkt ist jedoch die Beladung bzw. das Vorhandensein an Precursor so hoch, dass es von einem Insel- zu einem Schichtwachstum der Partikel übergeht, wodurch sich die aktive Fläche der Elektrode wieder verringert. Dies könnte erklären, weshalb es hier durch Erhöhung der Katalysatormenge zu einer Verschlechterung der Produktanzahl und -ausbeute kommt.

Im nächsten Graphen soll der Einfluss der Befeuchtung untersucht werden (Abbildung 219). Hierzu wurden ausgewählte Proben mit unterschiedlichem Befeuchtungsgrad dargestellt. Die relative Feuchte lag bei Werten von 24,5% bis hin zu 100%.

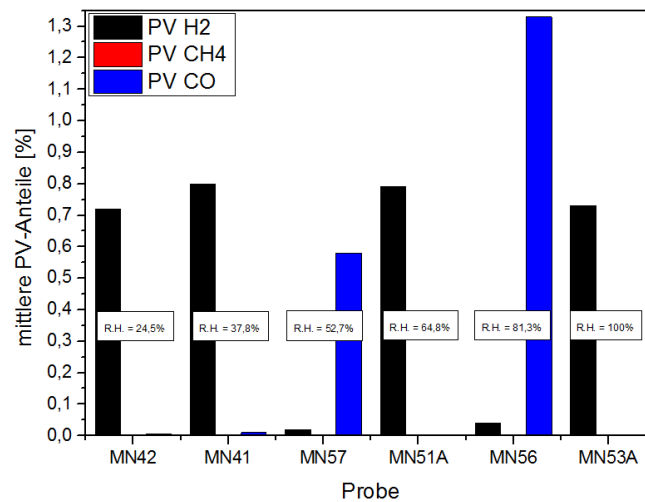


Abbildung 219: Vergleich der prozentualen Anteile von Proben Variante D-WVA mit unterschiedlichen Befeuchtungsgraden

Anhand der durchgeführten Messungen lässt sich keine direkte Abhängigkeit identifizieren. Ein leichter Trend lässt sich bei den CO-Gehalten feststellen. Hier bringt eine Erhöhung der Befeuchtung einen gesteigerten Anteil an Kohlenmonoxid. Betrachtet man sich hingegen Probe MN53A bei 100%iger Befeuchtung, wurde kein CO nachgewiesen. Dies widerspricht der Tendenz der vorherigen Proben. Hier lässt sich sagen, dass eine hohe Befeuchtung eine hohe Protonenleitung garantiert, aber der Befeuchtungsgrad nur als Summenparameter Einfluss auf die Produkte oder die Konzentrationen der Produkte hat. So könnte eine Kombination von hoher Befeuchtung und hoher Temperatur hier eine positive Änderung bewirken.

Zum Schluss noch der Vergleich der Zelltemperaturen in Abbildung 220. Es wurden zwei Zelltemperaturen bei je zwei verschiedenen Proben gegenüber gestellt.



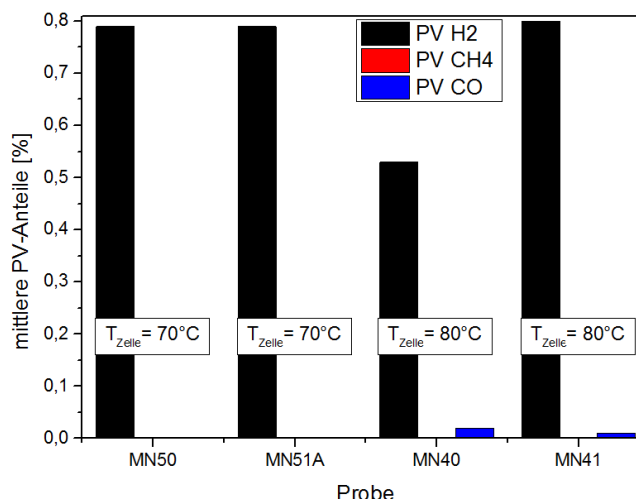


Abbildung 220: Vergleich der prozentualen Anteile von Proben Variante D-WVA mit unterschiedlichen Zelltemperaturen

Die Erhöhung der Zelltemperatur brachte eine deutliche Verbesserung der Produktverteilungen. Durch eine Erhöhung der Temperatur um 10°C produzierte die Elektrolyse, neben Wasserstoff, geringe Mengen an Kohlenmonoxid und Methan. Durch die Skalierung sind die Methansäulen in obiger Abbildung nicht zu erkennen.

Zusammenfassend lässt sich für die Proben der Variante D-WVA sagen, dass wie bei den bisher besprochenen Varianten die Reduktion des Kohlendioxids zwar erfolgreich durchgeführt wurde, und in vereinzelt Proben zu moderaten Gehalten an Reduktionsprodukten führte, aber dennoch nur relativ geringe Ausbeuten zu bieten hatte. Die HER, als Konkurrenzreaktion, konnte nicht vermieden werden, lag aber, in Relation zu den produzierten Reduktionsgasen, in vertretbarem Rahmen. Es konnten für die MEA's nach Variante D-WVA verschiedenen Parameterabhängigkeiten untersucht und bestimmt werden, so zum Beispiel die Beladungsmenge. Hier stellte sich eine mittlere Beladung um die  $2-3 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$  als Optimum bei den betrachteten Proben heraus. Niedrigere Beladungen fehlte die katalytische Wirkung und höhere Beladungen die Katalysatorfläche, bedingt durch das zunehmende Schichtwachstum der Partikel bei der Abscheidung. Als weitere Parameter wurden Befeuchtung und Elektrolysetemperatur untersucht. Gute Ausbeuten und Verteilungen der Produkte lieferten Proben, die sowohl bei hohen Befeuchtungen, als auch bei höheren Temperaturen gefahren wurden. Eine Zelltemperatur von 80°C und eine Befeuchtung von 81,3% R.H. stellten sich als optimal heraus. Bei diesen Parametern konnten relativ hohe Mengen an Kohlenmonoxid und sogar geringe Mengen an Methan synthetisiert werden.

### D.5.2 Variante D - Wässrige Lösungen

In diesem Unterkapitel werden einige Testreihen von Gasdiffusionselektroden gezeigt, die über eine galvanostatische Pulsstromabscheidung aus wässrigen Lösungen hergestellt wurden. Es wurden hier keine MEA's für die Verwendung in der Elektrolysezelle generiert, sondern vielmehr sollte hier über XRD, sowie REM- und EDX-Aufnahmen Einblicke in den morphologischen Aufbau der abgeschiedenen Schichten erhalten werden. Darüber hinaus wurde der Versuch unternommen eine Parallelabscheidung von zwei Metallen aus einer Lösung zu realisieren und die Parameter der Erzeugung eines Mischkatalysators direkt auf der GDE zu optimieren.

Zu Beginn sind in Abbildung 221 die Diffraktogramme ausgewählter Proben gezeigt, die in Hinblick auf Pulsstrom und Pulsdauer optimiert wurden. Hier lag das Augenmerk auf der Erzeugung möglichst kleiner Partikel, mit hohem Anteil an abgeschiedenem Kupfer. In schwarz, ganz oben in der Graphik, ist die Aufnahme einer reinen Gasdiffusionselektrode ohne Kupfer, die restlichen Proben sind in der Legende zu identifizieren. Die entsprechenden Parameter der Abscheidung sind Tabelle 42 und Tabelle 43 zu entnehmen.

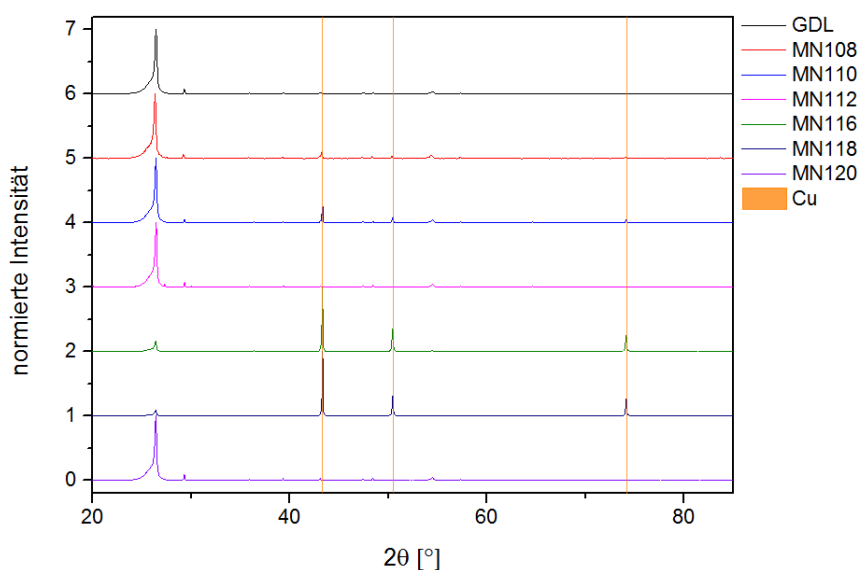


Abbildung 221: Vergleich Röntgendiffraktogramme ausgewählter Proben nach Variante D-Wässrige Lösung

In den Röntgenaufnahmen ließen sich in allen Proben sowohl die GDL als auch Kupfer nachweisen. Um einen Bezug zur Partikelgröße zu erhalten, wurde mit dem (1,1,1)-Reflex von Kupfer eine Scherrer-Analyse durchgeführt. Darüber hinaus wurde über die Faraday'schen Gesetze die abgeschiedene Masse an Kupfer bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in den beiden folgenden Tabellen abgebildet. In der ersten Testreihe wurde der Pulsstrom erhöht, in der zweiten die Pulsdauer.

Probe	$I_{On}$ [mA]	$t_{On}$ [ms]	$t_{Off}$ [ms]	$t_g$	$I_m$ [mA]	Zyklen	$m_{Faraday}$ [mg]	$L_{vol}$ [nm]	$D_{vol}$ [nm]
MN108	-100	10	100	0,09	-9,09	50k	16,46	57,91	77,22
MN110	-150	10	100	0,09	-13,64	50k	24,70	63,48	84,65
MN112	-250	10	100	0,09	-22,73	50k	41,17	93,80	125,01

Tabelle 42: Kristallitgrößenbestimmung Proben Variante D-Wässrige Lösung

Durch Erhöhung des Pulsstroms erhöhen sich erwartungsgemäß der mittlere Abscheidestrom und hierdurch die abgeschiedene Menge an Kupfer. Die gemessenen Partikelgrößen nehmen ebenfalls mit Steigerung des Pulsstromes zu.

Probe	$I_{On}$ [mA]	$t_{On}$ [ms]	$t_{Off}$ [ms]	$t_g$	$I_m$ [mA]	Zyklen	$m_{Faraday}$ [mg]	$L_{vol}$ [nm]	$D_{vol}$ [nm]
MN112	-250	10	100	0,09	-22,73	50k	41,17	93,80	125,01
MN120	-250	20	100	0,17	-41,67	50k	82,33	93,36	124,48
MN116	-250	40	100	0,29	-71,43	50k	164,66	99,76	133,01
MN118	-250	50	100	0,33	-83,33	50k	205,81	109,01	145,34

Tabelle 43: Kristallitgrößenbestimmung Proben Variante D-Wässrige Lösung

Die Variation der Pulsdauer lieferte, bei Erhöhung dieser, größere gemittelte Pulsströme und höhere abgeschiedene Mengen an Kupfer. Dies führte auch zur Erhöhung der Kristallitgrößen.

Es wurden weiterhin die Parameter Zyklenzahl und Pulsruhezeiten variiert. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in Abbildung 222 und sowohl die Prozessparameter, als auch die bestimmten Kristallitgrößen sind in Tabelle 44 und Tabelle 45 aufgelistet.

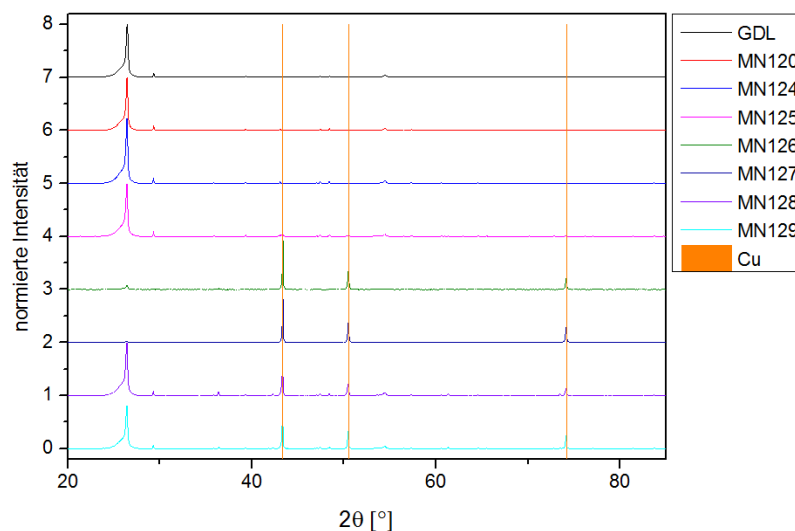


Abbildung 222: Vergleich Röntgendiffraktogramme ausgewählter Proben nach Variante D-Wässrige Lösung

Es konnte in den oben gezeigten Proben jeweils Kupfer und das XRD-Profil der Gasdiffusionselektrode nachgewiesen werden. Bei den Proben MN128 und MN129 wurde als Nebenphase Kupferoxid identifiziert, jedoch nur in sehr geringem Maße. In den Proben MN120-126 war die Intensität der Kupferreflexe relativ gering. Es wurde wiederum über den (1,1,1)-Reflex von Kupfer die Partikelgröße nach Scherrer bestimmt. Die erhaltenen Werte

sind in den folgenden beiden Tabellen dargestellt, beginnend mit den Elektroden, bei deren Herstellung die Zyklenzahl geändert wurde.

Probe	$I_{On}$ [mA]	$t_{On}$ [ms]	$t_{Off}$ [ms]	$t_g$	$I_m$ [mA]	Zyklen	$m_{Faraday}$ [mg]	$L_{vol}$ [nm]	$D_{vol}$ [nm]
MN120	-250	20	100	0,17	-41,67	50k	82,33	93,36	124,48
MN124	-250	20	100	0,17	-41,67	100k	164,65	89,46	119,28
MN125	-250	20	100	0,17	-41,67	150k	246,98	65,13	86,85

Tabelle 44: Kristallitgrößenbestimmung Proben Variante D-Wässrige Lösung

Wie zu erwarten war, erhöht sich mit Steigerung der Zyklenzahl die abgeschiedene Menge an Kupfer. Im Gegensatz dazu verringert sich die Kristallitgröße.

Betrachtet man nun die Variation der Off-Zeiten stellt man fest, dass sich die abgeschiedenen Massen an Kupfer kaum ändern, was aber nicht verwundert, da lediglich die stromlosen Zeiten erhöht wurden. Die Teilchengröße ändert sich relativ gering und mit keinem erkennbaren Trend.

Probe	$I_{On}$ [mA]	$t_{On}$ [ms]	$t_{Off}$ [ms]	$t_g$	$I_m$ [mA]	Zyklen	$m_{Faraday}$ [mg]	$L_{vol}$ [nm]	$D_{vol}$ [nm]
MN126	-250	10	100	0,09	-22,73	100k	82,34	97,80	130,40
MN127	-250	10	200	0,05	-11,90	100k	82,29	101,70	135,60
MN129	-250	10	250	0,04	-9,62	100k	82,37	111,56	148,75
MN128	-250	10	300	0,03	-8,06	100k	82,28	91,58	122,11

Tabelle 45: Kristallitgrößenbestimmung Proben Variante D-Wässrige Lösung

Somit konnte für die verwendeten Kupferbäder bestätigt werden, dass man durch Variation der Pulsparameter eine Optimierung der Partikelgrößen und Kupfermengen zu erreichen ist. Dies kann durch Erniedrigung von Pulsstrom und Pulsdauer, bei gleichzeitiger Erhöhung der Zyklenzahl, realisiert werden. Der Einfluss der Off-Zeiten war relativ gering.

In den nächsten Testreihen wurde über die Variation der Abscheidparameter eine simultane, parallele Abscheidung von zwei Metallen realisiert. Hier lag der Schwerpunkt auf der Synthese beider Metalle auf der Elektrode. Daher wurden hier Diffraktogramme und REM-Aufnahmen gemacht, welche einen Aufschluss über die abgeschiedenen Phasen gaben. Es wurden immer 0,1M Mischlösungen der Metalle hergestellt. Die Abscheidparameter wurden nur in Bezug auf die Pulsdauer variiert. Es wurde in einem 3-Elektrodensetup gearbeitet, bei dem eine Gasdiffusionselektrode als Arbeits-, Platin als Gegen- und eine Hg/HgSO<sub>4</sub>-Elektrode als Referenzelektrode fungierten. Es wurden drei Parallelabscheidungen durchgeführt, zum einen das System Kupfer-Cer, zum anderen Kupfer-Nickel und zum Schluss Kupfer-Kobalt. Tabelle 46 zeigt die Parameter der Abscheidung für die CuCe- Lösung.

Probe	$I_{On}$ [mA]	$t_{On}$ [ms]	$t_{Off}$ [ms]	$t_g$	$I_m$ [mA]	Zyklen	Cu	Ce	GDL
MN131	-250	10	100	0,09	-22,73	100k	X	gering	X
MN132	-250	20	100	0,17	-41,67	100k	X	-	X
MN145	-250	75	100	0,43	-107,14	100k	X	gering	X
MN144	-250	100	100	0,5	-125,00	100k	X	gering	X

Tabelle 46: Abscheidparameter CuCe-System Variante D-Parallel-Abscheidung

Es konnte Cer lediglich in geringen Mengen nachgewiesen werden. Kupfer und die Diffusionselektrode waren deutlich zu sehen. Eine Abhängigkeit von der Pulsdauer konnte nicht erkannt werden, aber generell sollte kurze Pulse den Metallsalzen mehr Zeit zum nachdiffundieren geben, wodurch eine homogenere Abscheidung ablaufen sollte. Nachfolgend die aufgenommenen XRD's, in schwarz am oberen Rand ist das Diffraktogramm der GDL zu sehen. Die Referenzpeaks von Kupfer und Cer sind als senkrechte Säulen dargestellt.

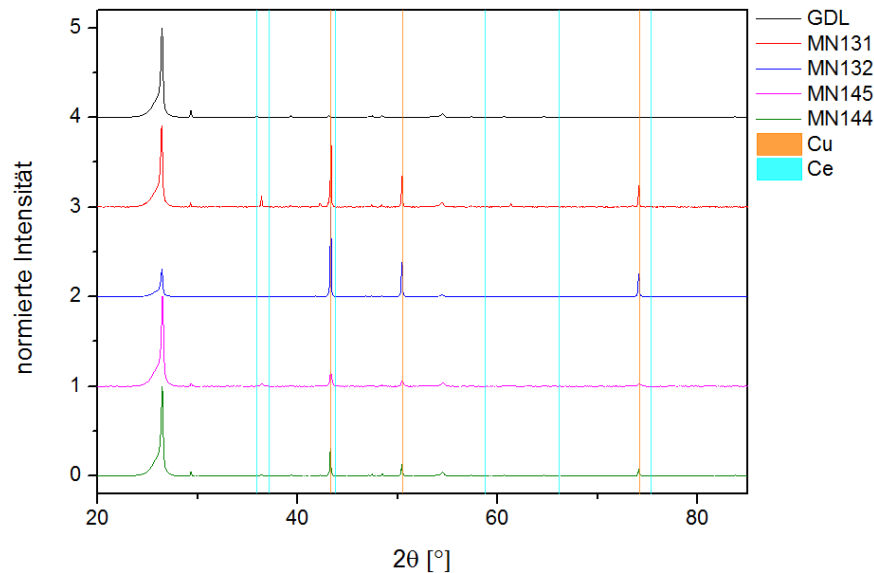


Abbildung 223: Vergleich Röntgendiffraktogramme CuCe-System nach Variante D-Parallel-Abscheidung

Des Weiteren wurden REM-Aufnahmen von der Oberfläche gemacht, um einen Einblick in die morphologische Struktur zu erhalten. Da sich die Proben sehr ähnlich sind und in keiner der Proben des Systems CuCe große Mengen Cer abgeschieden werden konnten, sind in folgender Abbildung 224 exemplarisch die von MN131 gezeigt. Die EDX-Aufnahmen der Proben zeigen ebenfalls nur Kupfer.

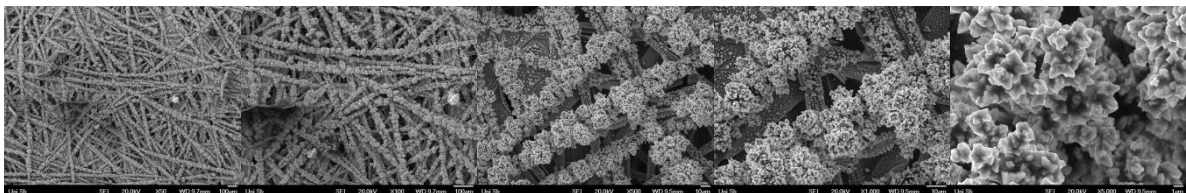


Abbildung 224: REM-Aufnahmen Probe MN131

Als zweites System wurde ein CuNi-System untersucht. In Tabelle 47 sind die Abscheideparameter und in Abbildung 225 die Röntgenaufnahmen dargestellt.

Probe	$I_{On}$ [mA]	$t_{On}$ [ms]	$t_{off}$ [ms]	$t_g$	$I_m$ [mA]	Zyklen	Cu	Ni	GDL
MN133	-250	10	100	0,09	-22,73	100k	X	-	X
MN138	-250	25	100	0,20	-50,00	100k	X	-	X
MN136	-250	50	100	0,33	-83,33	100k	X	-	X
MN139	-250	75	100	0,43	-107,14	100k	X	-	X
MN137	-250	100	100	0,5	-125,00	100k	X	-	X

Tabelle 47: Abscheideparameter CuNi-System Variante D-Parallel-Abscheidung

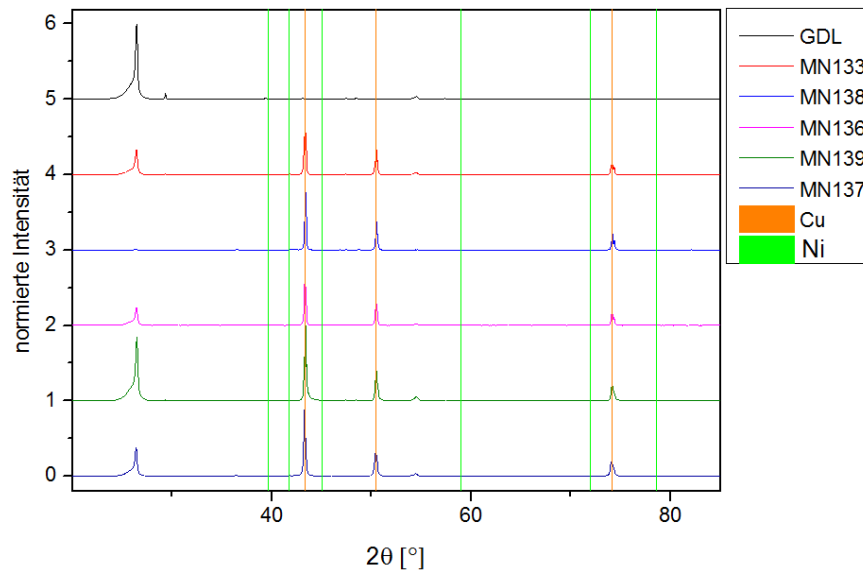


Abbildung 225: Vergleich Röntgendiffraktogramme CuNi-System nach Variante D-Parallel-Abscheidung

Auch hier konnte Nickel lediglich im Rauschen des Diffraktogramms entdeckt werden. Qualitativ wurden weiterhin Kupfer und die Graphit-Elektrode nachgewiesen. Die aufgenommenen Rasterelektronenaufnahmen zeigen die für Kupfer typischen Wachstumsformationen. Die EDX-Aufnahmen zeigten ebenfalls nur Kupfer.

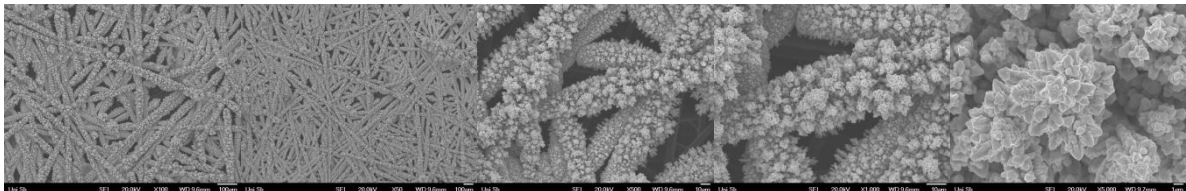


Abbildung 226: REM-Aufnahmen Probe MN137

Als letztes System wurde noch eine Kupfer-Kobalt-Lösung untersucht. Tabelle 48 zeigt die genutzten Einstellungen im Messprogramm. Es wurde, wie bei den beiden Systemen zuvor, die Pulsdauer variiert.

Probe	$I_{on}$ [mA]	$t_{on}$ [ms]	$t_{off}$ [ms]	$t_g$	$I_m$ [mA]	Zyklen	Cu	Co	GDL
MN134	-250	10	100	0,09	-22,73	100k	X	gering	X
MN143	-250	25	100	0,20	-50,00	100k	X	-	X
MN142	-250	50	100	0,33	-83,33	100k	X	gering	X
MN141	-250	75	100	0,43	-107,14	100k	X	gering	X
MN140	-250	100	100	0,5	-125,00	100k	X	gering	X

Tabelle 48: Abscheidparameter CuCo-System Variante D-Parallel-Abscheidung

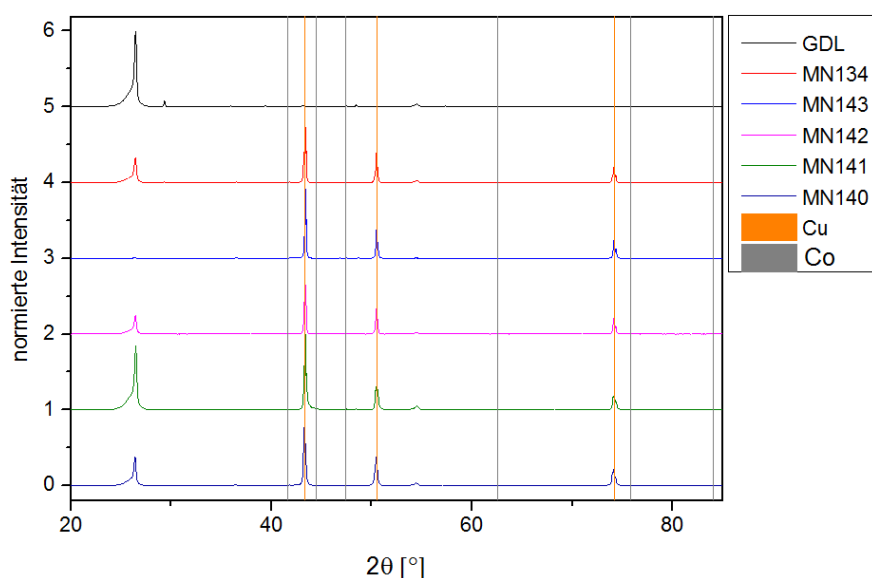


Abbildung 227: Vergleich Röntgendiffraktogramme CuCo-System nach Variante D-Parallel-Abscheidung

Die erhaltenen Diffraktogramme zeigten im Spurenbereich das Vorhandensein von Kobalt. Dies bestätigten die REM- und EDX-Aufnahmen des Elektronenmikroskops.

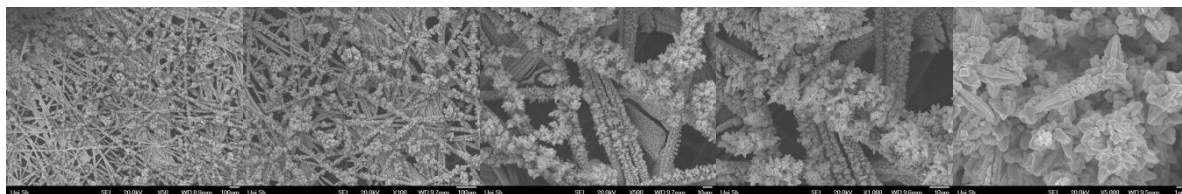


Abbildung 228: REM-Aufnahmen Probe MN140

Die Testreihen der Parallel-Abscheidung der untersuchten Systeme funktionierten in geringem Maße, was aufgrund der Abscheidpotenziale der darin enthaltenen Metalle, durchaus positiv bewertet werden kann. Durch geringe Pulsdauer und längere stromlose Zeiten zwischen den Pulsen, wurde erreicht, dass die Metallionen genügend Zeit zum Nachdiffundieren hatten. Zur Herstellung von Membranelektrodeneinheiten nach diesem Verfahren wurde aber abgesehen, da die Abscheidungen noch weiter optimiert werden müssen.

Zum Schluss des Kapitels lässt sich über die Proben, die nach Variante D - Wässrige Lösungen hergestellt wurden sagen, dass sowohl die Abscheideparameter für eine Erzeugung von hohen Gehalten an Kupfer, bei minimaler Teilchengröße, optimiert wurden, als auch die parallele Abscheidung zweier Metalle aus einem Elektrolytbad direkt auf der Gasdiffusionselektrode, funktioniert hat.

Bei der Abscheidung erreichte man bei Erhöhung der Pulsströme, sowie bei der Erhöhung der Pulslänge, dass eine höhere Menge Kupfer auf der Elektrode abgeschieden wurde, jedoch auch mit größerem Partikeldurchmesser. Die Änderung der Pulspausen dient lediglich der besseren Nachlieferung der Metallionen in unmittelbarer Nähe der Elektrode, hat aber auf Masse oder Kristallitgröße des Kupfers keinen Einfluss. Im Gegensatz dazu, liefert die Erhöhung der Zyklenzahl höhere Kupferbeladungen, bei relativ geringen Partikeldurchmessern. Durch die optimale Auslegung des Pulsstromprofils lassen sich somit nanokristalline Partikel mit relativ hohen Abscheidemengen erzeugen. Hohe Ströme, niedrige On- und hohe Off-Zeiten, kombiniert mit hohen Zyklenzahlen, sollten somit die besten Ergebnisse erzielen. Dies wurde durch MN125 bestätigt. Hier wurde bei einem Strom von - 250mA, einer Pulsdauer von 20ms, Pulspausen von 100ms und einer Zyklenzahl von 150.000, eine abgeschiedene Masse von 246,58mg bei einer Kristallitgröße von 86,85nm erreicht.

Die Parallel-Abscheidungen brachten ebenfalls weitere Einblicke für die Synthese von Schicht- oder Legierungselektroden. In den untersuchten Systemen konnte sowohl aus dem CuCe- als auch aus dem CuCo-Bad beide Metalle auf der Elektrode, anhand von XRD-Daten, identifiziert werden. Im CuNi-Bad konnte nach der Abscheidung kein Nickel auf der Elektrode gemessen werden. Die Variation der Pulslänge konnte keine signifikante Änderung der Verhältnisse der abgeschiedenen Metalle bewirken, wirkte aber dennoch positiv auf die Diffusion der Metallionen in direkter Nähe der Elektrode.



## D.6 Zusammenfassung PEM-Dampfelektrolysezelle

Zum Abschluss von Teil D ist hier nochmals eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse der durchgeführten Messungen. Zu Beginn wurde die Spülzeit des Dampfelektrolysesystems ermittelt, da dieses, durch Ein- und Ausbau der zu vermessenden Membranelektrodeneinheiten, der Laborluft ausgesetzt war. Es wurde hierzu die Abnahme der Sauerstoff- und Stickstoffpeaks über Batch-Messungen des reinen Trägergasstroms verfolgt, bis diese keine signifikante Erniedrigung mehr zeigten. Dabei stellte sich heraus, dass nach einer Dauer von 12-13h eine konstant niedrige Konzentration der Luftbestandteile im System herrschte.

In den sich daran anschließenden Unterkapiteln von Teil D wurden nun die Ergebnisse der verschiedenen Varianten der Herstellung der Membranelektrodeneinheiten gezeigt, beginnend mit Variante A - Einmischen. Die erzeugten Proben wurden, in Hinblick auf Beladung, Befeuchtung und Zelltemperatur, optimiert. Die CO<sub>2</sub>-Reduktion generierte in allen gezeigten Messungen erfolgreich eines der erwünschten Reduktionsprodukte Kohlenmonoxid bzw. Methan. Die bestimmten Konzentrationsverläufe waren über die Batch-Messungen meist relativ konstant, in Einzelfällen kam es durch Katalysatorvergiftung zur Reduktion der Gehalte. Das Konkurrenzprodukt Wasserstoff wurde ebenfalls bei allen betrachteten MEA's gebildet, trat aber in einem vertretbaren Konzentrationsrahmen auf. Die Beladung zeigte keinen direkt messbaren Trend bei der Verteilung der Produkte, aber mit zunehmender Beladung sollten die Konzentrationen der Reduktionsprodukte aber ebenfalls zu nehmen. Der Prozessparameter Befeuchtungsgrad hatte, bei den zur Messung genutzten Temperaturen, nur einen sehr geringen Einfluss auf die Produktverteilung bzw. deren Konzentration. Als dritter Prozessparameter wurde hier die Zelltemperatur untersucht, welcher eine optimale Ausbeute der Reduktionsprodukte bei 70°C lieferte.

Daran schlossen sich die Ergebnisse der MEA's nach Variante B - Imprägnieren an. Die Ausbeuten der Reduktionsprodukte wurden mittels Gaschromatographie identifiziert und zeigten, dass die Elektrolyse von Kohlendioxid auch mit dieser Variante gelungen war. Die HER war vorhanden, nahm aber keine dominierende Rolle ein. Darüber hinaus wurden die relative Feuchte der Reaktionsgase und die Prozesstemperatur bei der Elektrolyse mit der Produktverteilung bzw. deren Konzentrationen korreliert. Ein Befeuchtungsgrad von 15-25% wirkte sich positiv auf die Produktverteilung aus. Eine Zelltemperatur von 80°C konnte als

Summenparameter, in Kombination mit einem mittleren Befeuchtungsgrad von rund 25%, als günstig herausgefiltert werden. Hohe Temperaturen, kombiniert mit einer hohen Befeuchtung, erzeugten bei den betrachteten Membranelektrodeneinheiten nur H<sub>2</sub> als Produkt. Eine niedrigere Temperatur, zusammen mit einer niedrigen Befeuchtung, lieferte geringe Mengen an CO.

Die Ergebnisse der MEA's nach Variante C - Gleichstromabscheidung wurden in dem sich anschließenden Kapitel behandelt. Durch Variation der Abscheideparameter wurde eine Optimierung von Verteilung und Effizienz der Reduktion angestrebt. Die höchsten CO- und H<sub>2</sub>-Gehalte wurden bei einem mittleren Abscheidestrom von -100mA und einer hohen Abscheidedauer von 4h erzielt. Methan konnte bei einer Abscheidedauer von 4h und einem relativ niedrigen Abscheidestrom von -50mA in den höchsten Gehalten erzielt werden. Generell zeigten hohe Abscheidezeiten, und damit verbundene hohe abgeschiedenen Mengen an Kupfer, die besten Ergebnisse. Ebenfalls wie in Variante A und Variante B, konnten hier alle besprochenen Elektrodeneinheiten erfolgreich die Reduktion von CO<sub>2</sub> katalysieren.

Daran schlossen sich die Ergebnisse der Membranelektrodeneinheiten, die nach Variante D - Pulsstrom- bzw. Pulsspannungsverfahren hergestellt wurden, an. Dabei wurden die Proben an der Wasserstoffverzehranode unter potentiostatischen und aus wässrigen Lösungen unter galvanostatischen Messparametern hergestellt.

Die Ergebnisse der WVA-Proben zeigten, wie alle Varianten zuvor, dass die Reduktion erfolgreich eines der Produkte Methan oder Kohlenmonoxid erzeugen konnte. Die Gehalte lagen relativ niedrig, aber weitestgehend konstant vor. Wasserstoff wurde mit den MEA's der Variante D-WVA ebenfalls als Nebenprodukt erzeugt. Die Parameter Beladungsmenge, Befeuchtung und Elektrolysezelltemperatur, wurden zur Optimierung der Reduktionsergebnisse, variiert. Hierbei erzielte eine mittlere Beladung von  $2-3 \frac{mg}{cm^2}$  die höchste katalytische Wirkung. Darüber hinaus stellte sich eine Kombination aus hoher Befeuchtung um die 81,3%, mit einer höheren Zelltemperatur (z.B. 80°C), für hohe Konzentrationen der Produkte als Optimum heraus.

Zum Schluss des Kapitels wurden die galvanostatisch abgeschiedenen Elektrodeneinheiten betrachtet. Hier wurden Testreihen angelegt, um die Abscheideparameter, in Bezug auf Abscheidemenge und Kristallitgröße, zu optimieren. Zur Maximierung der Abscheidemenge zeigte eine Erhöhung des Pulsstromes oder der Pulsdauer gute Resultate. Eine Erhöhung der

Pulspausenzeiten diente indirekt einer Reduktion der Kristallitgröße, da die Nernst'sche Diffusionsschicht reduziert wird, was genügend Metallionen in unmittelbarer Elektrodennähe erzeugt. Eine Erhöhung der Zyklenzahl wirkte sich ebenfalls positiv auf eine Erhöhung der abgeschiedenen Menge an Kupfer aus. Hohe Ströme, niedrige On- und hohe Off-Zeiten, kombiniert mit hohen Zyklenzahlen, sollten somit die besten Ergebnisse erzielen. Optimale Abscheideparameter wurden gefunden bei einem Strom von -250mA, einer Pulsdauer von 20ms, Pulspausen von 100ms und einer Zyklenzahl von 150.000. Hier wurde die höchste abgeschiedene Masse mit nanokristallinen Kupfer-Partikeln erreicht.

Darüber hinaus wurde in diesem Teil erfolgreich eine parallele Abscheidung zweier Metalle aus einem Elektrolytbad direkt auf der Gasdiffusionselektrode realisiert. Es konnten sowohl aus einem CuCe- als auch aus einem CuCo-Bad beide Metalle auf der Elektrode parallel abgeschieden werden. Die Variation der Pulslänge wirkte positiv auf die Nachlieferung an Metallionen zur Elektrode.

In Tabelle 50 und Tabelle 50 sind die prozentualen Anteile der MEA's nach den verwendeten Synthese-Varianten aufgelistet (A - Einmischen / B - Imprägnieren / C - Gleichstromabscheidung / D-WVA - Wasserstoffverzehrnode). Vergleicht man die unterschiedlichen Methoden im Hinblick auf die erzeugten Produkte, so lassen sich Tendenzen ableiten. Folglich liefern die Proben nach Variante B und D relativ konstant hohe Raten für eine Wasserstoffentwicklung. Die höchste Konzentration an H<sub>2</sub> erzeugte MEA MN53B (Variante D) mit 0,86%.

Variante	Probe	H <sub>2</sub> [%]	CH <sub>4</sub> [%]	CO [%]	CO <sub>2</sub> [%]
A	MN63	0,58 ± 0,03	0,001 ± 0,0004	0	49,06 ± 0,003
	MN66	0,43 ± 0,02	0,001 ± 0,0004	0,02 ± 0,004	54,11 ± 0,004
	MN68	0,83 ± 0,04	0	0,06 ± 0,005	50,93 ± 0,004
	MN71	0,73 ± 0,04	0,001 ± 0,0004	0,001 ± 0,004	55,70 ± 0,004
	MN72	0,02 ± 0,003	0,001 ± 0,0004	0,01 ± 0,004	0,06 ± 0,005
	MN73	0,02 ± 0,003	0	0,29 ± 0,01	15,86 ± 0,005
	MN74	0,25 ± 0,005	0	1,63 ± 0,05	57,16 ± 0,004
	MN75	0,09 ± 0,003	0,003 ± 0,0005	0,88 ± 0,03	57,91 ± 0,004
B	MN55	0,66 ± 0,03	0	0	18,54 ± 0,004
	MN59A	0,62 ± 0,03	0,0004 ± 0,0004	0,001 ± 0,004	47,98 ± 0,004
	MN59B	0,64 ± 0,03	0,0004 ± 0,0003	0,004 ± 0,004	49,41 ± 0,004
	MN59C	0,67 ± 0,03	0,0004 ± 0,0004	0	55,73 ± 0,004
	MN60	0,58 ± 0,008	0,0005 ± 0,0004	1,04 ± 0,03	0

Tabelle 49: Übersicht ausgewählter MEA's der PEM-Dampfelektrolysezelle

Die Proben nach Variante A und B liefern halbwegs konstante Methangehalte und Variante A zusätzlich die stetigsten CO-Konzentrationen. Der höchste Methangehalt wurde mit MEA MN75 (Variante A) gebildet, der höchste CO-gehalt mit MEA MN74 (Variante A).

Variante	Probe	H <sub>2</sub> [%]	CH <sub>4</sub> [%]	CO [%]	CO <sub>2</sub> [%]
<b>C</b>	MN97	0,17 ± 0,01	0	0,0009 ± 0,004	0,62 ± 0,005
	MN99	0,59 ± 0,03	0,0003 ± 0,0004	0,03 ± 0,004	0,81 ± 0,005
	MN101	0,25 ± 0,01	0	0,001 ± 0,004	0,62 ± 0,005
	MN102B	0,005 ± 0,003	0	0,003 ± 0,004	21,00 ± 0,006
	MN103	0,28 ± 0,02	0	0,0006 ± 0,003	48,55 ± 0,005
	MN104	0,11 ± 0,007	0	0,001 ± 0,004	34,90 ± 0,005
	MN105	0,45 ± 0,02	0,003 ± 0,0004	0,001 ± 0,003	45,70 ± 0,005
<b>D - WVA</b>	MN50	0,79 ± 0,04	0	0	47,88 ± 0,004
	MN51A	0,79 ± 0,04	0	0	33,86 ± 0,005
	MN51B	0,57 ± 0,03	0	0	52,42 ± 0,004
	MN57	0,02 ± 0,003	0	0,58 ± 0,02	0
	MN45	0,74 ± 0,04	0	0,001 ± 0,004	49,98 ± 0,004
	MN56	0,04 ± 0,004	0	1,33 ± 0,04	0
	MN42	0,72 ± 0,04	0,001 ± 0,0004	0,007 ± 0,004	51,15 ± 0,004
	MN47	0,67 ± 0,03	0	0,02 ± 0,004	45,83 ± 0,004
	MN40	0,53 ± 0,04	0,002 ± 0,0005	0,02 ± 0,004	51,85 ± 0,003
	MN41	0,8 ± 0,04	0,001 ± 0,0004	0,01 ± 0,004	48,73 ± 0,004
	MN53A	0,73 ± 0,04	0	0	53,46 ± 0,004
	MN53B	0,86 ± 0,04	0	0,003 ± 0,004	51,43 ± 0,004

Tabelle 50: Übersicht ausgewählter MEA's der PEM-Dampfelektrolysezelle

## **4. Diskussion und Zusammenfassung**

Im Zuge der Energiewende, der Verknappung der fossilen Brennstoffe und dem raschen Ansteigen der Weltbevölkerungszahl, wird die Nachfrage nach regenerativen Energieträgern immer dringlicher. Jedoch birgt der Wechsel zu erneuerbaren Energien ebenfalls noch zu lösende Probleme, wie Transport und Lagerung. Darüber hinaus besitzen viele Verfahren zur Nutzung oder Speicherung von regenerativer Energie wirtschaftlich unrentable Wirkungsgrade oder sind, durch ihre Standortgebundenheit, nicht flächendeckend einsetzbar. Zur bestmöglichen Nutzung der fluktuierenden, erneuerbaren Energie bedarf es zum einen sowohl entsprechend dimensionierter, als auch dynamischer Speichersysteme, zum anderen einer intelligenten Vernetzung der Speicher mit dem Energieversorgungsnetz. Eine vielversprechende Lösung stellen hierbei Power2Gas- bzw. Wind2Gas-Systeme dar, welche in einem zweistufigen Prozess über Elektrolyse Wasserstoff herstellen und diesen dann mit Kohlendioxid zu Methan umsetzen. In dieser Arbeit wurde nun die Kombination beider Schritte, also die direkte Elektrolyse von Kohlendioxid, unter gleichzeitiger Wasseroxidation, in einem einstufigen Prozess realisiert. Hierzu wurden zwei Anlagensysteme im Labormaßstab zur Elektroreduktion von Kohlendioxid aufgebaut und deren Prozessparameter optimiert. Die beiden Systeme basieren zum einen auf einer mit flüssigem Elektrolyt belieferten PEM-Elektrolysezelle, zum anderen auf einer gasförmig belieferten PEM-Dampfelektrolysezelle.

Im ersten Kapitel der Arbeit ging es, unter anderem, um die theoretischen Grundlagen von Energiespeichersystemen und deren Klassifikation. Es wurde auf Eigenschaften der Reaktionsgase des Reduktionssystems eingegangen und die Grundprinzipien der Wind2Gas-Systeme, mit den Teilprozessen Elektrolyse und Sabatier-Prozess, vorgestellt. Im Anschluss daran wurde ein Überblick über die CO<sub>2</sub>-Elektrolyse gegeben, sowohl über die zugrunde liegenden Konzepte und Mechanismen der Reduktion, als auch darüber, welche Zellsysteme bereits in der Literatur existieren. Das nächste Unterkapitel befasste sich mit wichtigen elektrochemischen Grundlagen, die im Rahmen der CO<sub>2</sub>-Elektrolyse von Bedeutung waren. Zum Abschluss des ersten Kapitels, Theorie und Einleitung, wurde auf Motivation und Beweggründe zur Anfertigung der vorliegenden Arbeit eingegangen. Hierbei standen Aufbau, Proof-of-Principle und Optimierung sowohl der Prozessmaterialien als auch -parameter der beiden Testsysteme im Vordergrund. Die Generierung eines einstufigen Wind2Gas-

Teststands wurde in diesem Zusammenhang forciert. Im zweiten Kapitel wurden die durchgeführten praktischen Arbeiten der vorliegenden Dissertation in zwei übergeordneten Hauptteilen erläutert. Teil A behandelte die wässrig-basierte PEM-Elektrolysezelle. Hierbei wurde sowohl auf Aufbau und Zelldesign des Teststandes, als auch auf die praktischen Arbeitsschritte bei der Herstellung der genutzten Elektroden, eingegangen. Abschließend für Teil A des zweiten Kapitels wurden die genutzten Analysetechniken bei der Probenherstellung und dem anschließenden Vermessen der Proben in der Elektrolysezelle detailliert dargelegt. Hierbei nahm die Produktgasanalyse am Gaschromatographen, als eine der genutzten Hauptanalyseverfahren, eine übergeordnete Rolle an. Dazu wurden Grundlagen, verwendete Detektoren und die Umbauphasen des Gaschromatographen beschrieben.

Teil B des zweiten Kapitels behandelte die durchgeführten Arbeiten der gasförmig versorgten PEM-Dampfelektrolysezelle. Es wurde erläutert, welche Schritte beim Aufbau des Teststandes, inklusive der darin integrierten Elektrolysezelle, geleistet wurden. Darüber hinaus wurde auf die Entwicklung der Membranelektrodeneinheiten eingegangen und die praktischen Abläufe der verschiedenen Herstellungsverfahren, neben der generellen Tintenherstellung und dem Heißverpressen, aufgezeigt. Abschließend für Teil B, wurden die zur Analyse der Proben bzw. der erzeugten Produkte genutzten Techniken erläutert. In dem sich daran anschließenden dritten Kapitel wurden die Ergebnisse der in Kapitel 2 beschriebenen Techniken besprochen. In Analogie zu Teil A und B der Durchführung wurde Kapitel 3 ebenfalls in Teil C und D unterteilt.

Teil C der Auswertung dokumentierte die Ergebnisse der wässrig versorgten PEM-Zelle. Die Optimierung der Elektrolytkonzentration wurde über pH-Messungen erreicht. Hier stellte sich ein Konzentrationsfenster von 0,05 - 0,1  $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$  als optimal heraus, um den gewünschten pH-Bereich von 6,8-7, bei vollständiger Sättigung der  $\text{KHCO}_3$ -Lösungen, zu erreichen. Hierdurch wurde maximale  $\text{CO}_2$ -Sättigung der Lösung bei minimaler Protonenkonzentration gewährleistet. Die Degradation der Elektroden nach dem Messbetrieb in der Zelle konnte durch eine Reduktion der Verweilzeit, innerhalb der Sättigungsphase des Elektrolyten, reduziert werden und die aufgetretenen Phasen wurden mittels XRD- und REM-Analyse identifiziert. Einblicke in die Morphologie und die Beschaffenheit der verwendeten Elektrodenmaterialien wurden ebenfalls über Röntgen- und Elektronenmikroskopaufnahmen gewonnen. Die gemessenen Strom-Spannung-Kennlinien gaben Aufschluss über

Stromdichten der verwendeten Elektroden, sowie die Potenzialstufen der Reduktion. Der Elektrolyt wurde mittels ICP-OES-Analysen untersucht. Zur Analyse der bei der Elektrolyse produzierten Reduktionsgase wurden Ventilumschaltzeiten und Messprogramme am Gaschromatographen erfolgreich erarbeitet, wodurch eine vollständige Trennung der potentiell auftretenden Gase realisiert wurde. Darüber hinaus wurden Retentionszeiten und Kalibrierkurven der vorkommenden Reduktionsgase (Wasserstoff, Methan, Kohlenmonoxid und Ethylen) aufgenommen. Dadurch ließen sich sowohl qualitative als auch quantitative Analysen der Reduktionsgase der Elektrolyse durchführen. Es zeigte sich, dass die elektropolierten Elektroden, im Vergleich zu den mechanisch bearbeiteten, geringere Stromdichten lieferten, im Gegensatz dazu aber die besseren Gasausbeuten.

Im zweiten Teil der Auswertung, Teil D, wurden die Ergebnisse der gasförmig versorgten PEM-Dampfzelle besprochen. Es wurden die Ermittlung der Systemspülzeit ermittelt und zu einer optimalen Länge von 12-13h bestimmt. In den sich daran anschließenden Unterkapiteln von Teil D wurden nun die Ergebnisse der verschiedenen Varianten der Herstellung der Membranelektrodeneinheiten gezeigt, beginnend mit Variante A - Einmischen, über Variante B - Imprägnieren, hinzu den elektrochemischen Herstellvarianten C und D - Gleich- und Pulsabscheidungen. Es wurden bei den entsprechenden Varianten unterschiedliche Prozessparameter, in Hinblick auf eine Erhöhung der Produktausbeute und -verteilung, optimiert. MEA's nach Variante A erzeugten, bei Elektrolysetemperaturen von 70°C und mittleren Befeuchtungsgraden, optimale Konzentrationen an Produktgasen. Im Gegensatz dazu lieferten die Proben nach Variante B, bei einer Kombination einer niedrigen relativen Feuchte von 15-25% mit einer Zelltemperatur von 80°C, die besten Ergebnisse. Hohe Temperaturen mit einem hohen Befeuchtungsgrad waren hier günstig für eine Wasserstoffgenerierung. Niedrige Befeuchtungsgrade mit geringeren Temperaturen bildeten in Variante B zum Großteil Kohlenmonoxid. Bei Variante C - Gleichstromabscheidungen, zeigten sich relativ gute Ausbeuten für CO und H<sub>2</sub> bei den MEA's, die bei einer hohen Abscheidedauer von 4h und einem mittleren Abscheidestrom von -100mA hergestellt wurden. Methan wurde vermehrt bei den MEA's gebildet, die über einen Strom von -50mA abgeschieden wurden, beobachtet. Die Elektrodeneinheiten, die über die Wasserstoffverzehrnanode (Variante C-WVA) hergestellt wurden, zeigten beste Ergebnisse bei einem Beladungsgrad von  $2-3 \frac{mg}{cm^2}$  und einer Kombination von hoher Befeuchtung und höheren Zelltemperaturen.

Generell lässt sich zu den Proben der PEM-Dampfelektrolysezelle sagen, dass alle hier besprochenen Elektrodeneinheiten erfolgreich die Reduktion von Kohlendioxid durchgeführt haben. Eine Erhöhung der Elektrolysetemperatur wirkt positiv auf Reaktionskinetik und Katalyse, muss aber bei Temperaturen ab 80°C mit einem hohen Befeuchtungsgrad kombiniert werden, da es hier sonst zu einem Austrocknen der Membran kommen kann. Hohe Befeuchtungsgrade gewährleisten eine hohe Protonenleitfähigkeit der Membran, liefern aber im Gegenzug auch einen Überschuss an Protonen die in der Konkurrenzreaktion der Reduktion der Protonen enden kann. Möglichst hohe Katalysatorbeladungen erreichen ein Maximum der katalytischen Wirkung innerhalb der Elektrolyse, welche durch eine minimale Kristallitgröße der Partikel noch verstärkt wird. Vergleicht man die unterschiedlichen Methoden im Hinblick auf die erzeugten Produkte, so lieferten die Proben nach Variante B und D relativ konstant hohe Raten für eine Wasserstoffentwicklung. Die höchste Konzentration an H<sub>2</sub> erzeugte MEA MN53B (Variante D) mit 0,86%. Die Proben nach Variante A und B erzeugten halbwegs konstante Methangehalte und Variante A zusätzlich die stetigsten CO-Konzentrationen. Der höchste Methangehalt wurde mit MEA MN75 (Variante A) gebildet, der höchste CO-gehalt mit MEA MN74 (Variante A). Zum Abschluss von Teil D wurden noch Ergebnisse der Messungen der Pulsstromabscheidungen aus wässrigen Lösungen gezeigt. Dort wurde der Abscheidvorgang erfolgreich optimiert und die simultane Abscheidung zweier Metalle aus einem Elektrolytbad ebenfalls in geringem Maße erfolgreich durchgeführt.

Abschließend lässt sich sagen, dass die Aufgabenstellung dieser Forschungsarbeit erfüllt wurde. Betrachtet man sich die Produktverteilungen, so lässt sich sagen, dass die Reduktion in den entwickelt und aufgebauten Zellsystemen erfolgreich durchgeführt und das Proof-of-Principle in beiden Testsystemen geleistet wurde. Es konnte der Einfluss verschiedener Systemparameter identifiziert und optimiert sowie mehrere Wege zur Herstellung von Membranelektrodeneinheiten für die Zellsysteme erfolgreich etabliert und optimiert werden. Darüber hinaus konnte eine solide Grundlage für weiterführende Forschungsarbeiten geschaffen werden, die auf den Optimierungen und Verbesserungen der bereits durchgeführten Arbeiten hier aufbauen können und auch angestrebt werden sollten. Die Energiewende wird kommen und es gibt relativ wenige Alternativen zur langfristigen sowie effizienten Speicherung der regenerativen Energie in Form eines Stoffspeichers.



## 5. Anhang:

### Literaturverzeichnis:

- [1] S. Weltbevölkerung, „Zum Jahreswechsel leben 7.391.068.000 Menschen auf der Erde,“ 23.12.2015. [Online]. Available: <http://www.weltbevölkerung.de/aktuelles/details/show/details/news/zum-jahreswechsel-leben-7391068000-menschen-auf-der-erde.html>. [Zugriff am 19.01.2016].
- [2] S. Weltbevölkerung, „Stiftung Weltbevölkerung,“ [Online]. Available: <http://laenderdatenbank.weltbevölkerung.de/land-region/welt>. [Zugriff am 16.01.19].
- [3] B. f. W. u. Energie, „Bundesministerium für Wirtschaft und Energie,“ 01.10.2015. [Online]. Available: <http://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Energiedaten-und-analysen/Energiedaten/gesamtausgabe,did=476134.html>. [Zugriff am 25.01.2016].
- [4] BMWI, Referat Öffentlichkeitsarbeit, „BMWI - Bundesministerium für Wirtschaft und Energie,“ BMWI, 2016. [Online]. Available: <http://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Energiewende/gesamtstrategie.html>. [Zugriff am 19.05.2016].
- [5] BMUB, Presse- und Informationsstab, „Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit,“ BMUB, 23.10.2015. [Online]. Available: <http://www.bmub.bund.de/themen/klima-energie/klimaschutz/internationale-klimapolitik/kyoto-protokoll/>. [Zugriff am 2016.05.19].
- [6] European Union, „European Commission,“ European Union, 19.05.2016. [Online]. Available: <http://ec.europa.eu/energy/en/topics/energy-strategy/2030-energy-strategy>. [Zugriff am 2016.05.19].
- [7] F. E. Leichtfried, „Wasserstoffherzeugung mittels PEM-Elektrolyse,“ Biovest GmbH, 2007.
- [8] U. Bünger, „Strategische Orientierung und Perspektiven des Wasserstoffes,“ Berlin, 2012.
- [9] U. Wagner, „Wasserstoff - Ein Faktor in der Energiewirtschaft, heute und morgen,“ in *Deutscher Wasserstoff Congress*, Berlin, 2012.
- [10] G. Volk, „Das Gasnetz als universeller Speicher - Chancen und Grenzen,“ in *1. Energiespeichertagung*, Birkenfeld, 2013.
- [11] W. Blum und K. Urban, „Klimaschutz und Energieversorgung in Deutschland 1990-2020,“ Deutsche Physikalische Gesellschaft, Bad Honnef, 2005.
- [12] LMU München, „LMU München,“ [Online]. Available: <http://www.cup.lmu.de/didaktik/lehrer/materialien/aspirin/aspirin---darstellung-der-acetylsalicylsaeure.html>. [Zugriff am 01.08.2016].
- [13] „IKZ Fachplaner,“ 13.03.2013. [Online]. Available: [http://www.ikz.de/uploads/pics/030-002\\_10.jpg](http://www.ikz.de/uploads/pics/030-002_10.jpg). [Zugriff am 16.03.2016].
- [14] A. R. Barron, 19.11.2009. [Online]. Available: <http://cnx.org/contents/zRIF4Y7d@2/Carbon-Dioxide>. [Zugriff am 15.06.2016].
- [15] B. P. Sullivan, *Electrochemical and Electrocatalytical Reactions of Carbon Dioxide*, Elsevier, 1993.
- [16] The Engineeringtoolbox, „Engineeringtoolbox,“ [Online]. Available: [http://www.engineeringtoolbox.com/gases-solubility-water-d\\_1148.html](http://www.engineeringtoolbox.com/gases-solubility-water-d_1148.html). [Zugriff am 28.07.2016].
- [17] K. Zühlke, „Trinkwasserspezi,“ [Online]. Available: <http://www.trinkwasserspezi.de/Image3.gif>. [Zugriff am 19.05.2016].
- [18] BMVI, „www.forschungsinformationssystem.de,“ Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur (BMVI), 15.02.2016. [Online]. Available: [http://www.forschungsinformationssystem.de/servlet/is/355967/Zusammensetzung\\_Gas.JPG](http://www.forschungsinformationssystem.de/servlet/is/355967/Zusammensetzung_Gas.JPG). [Zugriff am 2016.06.15].
- [19] D. Stolten, D. Krieg und M. Weber, „An Overview on Water Electrolysis,“ in *WICaC 2010*, Barsilien, 2010.
- [20] F. Gießelmann, „Universität Stuttgart - Institut für Physikalische Chemie,“ [Online]. Available: <http://www.ipc.uni-stuttgart.de/demokurs/Elektrolyseur.pdf>. [Zugriff am 09.05.16].
- [21] J. Mergel, „Membran-Elektroden-Einheiten für alkalische PEM-Elektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien,“ FZ Jülich, Bonn, 2013.
- [22] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel und D. Stolten, „A comprehensive review on PEM water electrolysis,“ *International journal of hydrogen energy*, pp. 4901-4934, 14.03.2013.
- [23] T. Smolinka, M. Günther und J. Garche, „Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien,“ Fraunhofer ISE, Freiburg im Breisgau, 2010.
- [24] F. Lefebvre-Joud, A. Brisse, J. Bowen und P. Ouweltjes, „Durability and Efficiency of High Temperature Steam Electrolysis as Studied in the RelHy Project,“ in *18th World Hydrogen Energy Conference 2010*, Essen, 2010.
- [25] W. Doenitz, R. Schmidberger, E. Steinheil und R. Streicher, „Hydrogen production by high temperature electrolysis of water vapour,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 55-63, 1980.
- [26] W. Krippner, „Untersuchung und Bewertung der Möglichkeiten zur Methanisierung des CO<sub>2</sub>-Anteils fermentativer Biogase,“ TU Berlin, Berlin, 2012.
- [27] K. Kaltenmaier, „Kaltenmaier, K.: Untersuchungen zur Kinetik der Methanisierung von CO<sub>2</sub> - reichen Gasen bei höheren Drücken,“ Universität Karlsruhe, Karlsruhe, 1988.
- [28] Personello GmbH, „Astronomie.de,“ Personello GmbH, [Online]. Available: <http://www.astronomie.de/das-sonnensystem/planeten-und-monde/der-mars/atmosphaere/>. [Zugriff am 25.05.2016].
- [29] V. Gräfner, „Der Sabatier-Prozess, Chemische Nutzung von CO<sub>2</sub>,“ Hochschule Offenburg, Offenburg, 2014.
- [30] M. Sterner, „Bioenergy and renewable power methane in integrated 100% renewable energy systems,“ Universität Kassel, Kassel, 2009.
- [31] F. Müller, A. Perimenis, S. Brauer, D. Thrän und M. Kaltschmitt, „Welt im Wandel: Zukunftsträchtige Bioenergie und nachhaltige

Landnutzung," WBGU - Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung, Berlin, 2008.

- [32] Y. Hori, „Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on Metal Electrodes," *Modern Aspects of Electrochemistry*, Nr. 42, pp. 89-189, 2008.
- [33] C. Amatore und J. M. Saveant, „Mechanism and Kinetic Characteristics of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide in Media of Low Proton Availability," *Journal of American Chemical Society*, Nr. 103, pp. 5021-5023, 1981.
- [34] M. Azuma, K. Hashimoto, M. Hiramoto, M. Watanabe und T. Sakata, „Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Various Metal Electrodes in Low-Temperature Aqueous KHC0<sub>3</sub> Media," *Journal of Electrochemical Society*, Nr. 137, pp. 1772-1778, 1990.
- [35] R. L. Cook, R. C. MacDuff und A. F. Sammells, „Efficient High Rate Carbon Dioxide Reduction to Methane and Ethylene at in situ Electrodeposited Copper Electrode," *Journal of Electrochemical Society*, Nr. 134, pp. 2375-2376, 1987.
- [36] D. W. Dewulf und A. J. Bard, „The Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> at Cu/Nafion Electrodes (Solid Polymer Electrolyte Structure)," *Catalysis Letters*, Nr. 1, pp. 73-80, 1988.
- [37] K. Hara, A. Kudo und T. Sakat, „Electrochemical reduction of carbon dioxide under high pressure on various electrodes in an aqueous electrolyte," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Nr. 391, pp. 141-147, 1995.
- [38] D. H. Won, C. H. Choi, J. Chung, M. W. Chung, E.-H. Kim und S. I. Woo, „Rational Design of a Hierarchical Tin Dendrite Electrode for Efficient Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>," *ChemSusChem*, Nr. 8, pp. 3092-3098, 2015.
- [39] B. Kumar, J. P. Brian, V. Atla, S. Kumari, K. A. Bertram, R. T. White und J. M. Spurgeon, „New trends in the development of heterogeneous catalysts for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction," *Catalysis Today*, Nr. 270, pp. 19-30, 2016.
- [40] M. F. Baruch, J. E. Pander III, W. J. L. und A. B. Bocarsly, „Mechanistic Insights into the Reduction of CO<sub>2</sub> on Tin Electrode using in Situ ATR-IR Spectroscopy," *ACS Catalysis*, Nr. 5, pp. 3148-3156, 2015.
- [41] D. Kopljär, N. Wagner und E. Klemm, „Transferring Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction from Semi-Batch into Continuous Operation Mode Using Gas Diffusion Electrodes," *Chemical Engineering and Technology*, Bd. 11, Nr. 39, pp. 2042-2050, 2016.
- [42] A. Castillo Del, M. Alvarez-Guerra, J. Solla-Gullón, A. Sáez, V. Montiel und A. Irabien, „Electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to formate using particulate Sn electrodes: Effect of metal loading and particle size," *Applied Energy*, Nr. 157, pp. 165-173, 2015.
- [43] D. Kopljär, A. Inan, P. Vindayer, R. Scholz, N. Frangos, N. Wagner und E. Klemm, „Entwicklung und Einsatz von Gasdiffusionselektroden zur elektrochemischen Reduktion von CO<sub>2</sub>," *Chemie Ingenieur Technik*, Bd. 6, Nr. 87, pp. 855-859, 2015.
- [44] A. S. Agarwal, Y. Zhai, D. Hill und N. Sridhar, „The Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate / Formic Acid: Engineering and Economic Feasibility," *ChemSusChem*, Nr. 4, pp. 1301-1310, 2011.
- [45] M. Aulice-Scibioh und B. Viswanathan, „Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide: A Status Report," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Bd. A, Nr. 70, pp. 407-462, 2004.
- [46] M. Gattrell, N. Gupta und A. Co, „A review of the aqueous electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons at copper," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Nr. 594, pp. 1-19, 2006.
- [47] M. Jitaru, „Electrochemical Carbon Dioxid Reduction - Fundamental and Applied Topics," *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, Nr. 42, pp. 333-344, 2007.
- [48] W. Li, „Electrocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to Small Organic Molecule Fuels on Metal Catalysts," *American Chemical Society Symposium Series*, Bd. Chapter 5, Nr. 1056, pp. 55-76, 2010.
- [49] B. Viswanathan, „Reflections on the reduction of carbon dioxide on metallic surfaces," *Indian Journal of Chemistry*, Nr. 51A, pp. 166-173, 2012.
- [50] K. P. Kuhl, E. R. Cave, D. N. Abram und T. F. Jaramillo, „New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces," *Energy & Environmental Science*, Nr. 5, pp. 7050-7059, 2012.
- [51] E. V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G. O. Larrazabal und J. Perez-Ramirez, „Status and perspectives of CO<sub>2</sub> conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes," *Energy & Environmental Science*, Nr. 6, pp. 3112-3135, 2013.
- [52] J. P. Jones, G. K. Surya-Prakash und G. A. Olah, „Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction: Recent Advances and Current Trends," *Israel Journal of Chemistry*, Nr. 54, pp. 1451-1466, 2014.
- [53] S. Verma, B. Kim, H. Jhong, S. Ma und P. J. A. Kenis, „A Gross-Margin Model for Defining Technoeconomic Benchmarks in the Electroreduction of CO<sub>2</sub>," *ChemSusChem*, Nr. 9, pp. 1972-1979, 2016.
- [54] X. Nie, M. R. Esopi, M. J. Janik und A. Asthagiri, „Selectivity of CO<sub>2</sub> Reduction on Copper Electrodes: The Role of the Kinetics of Elementary Steps," *Angewandte Chemie International Edition*, Nr. 52, pp. 2459-2462, 2013.
- [55] T. Yamamoto, D. A. Tryk, A. Fujishima und H. Phata, „Production of syngas plus oxygen from CO<sub>2</sub> in a gas-diffusion electrode-based electrolytic cell," *Electrochim. Acta*, Bd. 47, p. 3327, 2002.
- [56] C. Dealacout, P. L. Ridgway, J. B. Kerr und J. Newman, „Design of an electrochemical cell making syngas (CO+H<sub>2</sub>) from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O reduction at room temperature," *Journal of Electrochemical Society*, Bd. 155, pp. 42-49, 2008.
- [57] N. Furuya, T. Yamazaki und M. Shibata, „High performance RuPd catalysts for CO<sub>2</sub> reduction at gas-diffusion electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Bd. 431, pp. 39-41, 1997.
- [58] S. Komatsu, M. Tanaka, A. Okumura und A. Kunugi, „Preparation of Cu-solid polymer electrolyte composite electrodes and application to gas-phase electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>," *Electrochim. Acta*, Nr. 40, p. 745, 1995.
- [59] H. Shibata, J. Moulijn und G. Mul, *Catal. Lett.*, Nr. 123, p. 186, 2008.
- [60] G. Centi und S. Perathoner, „Problems and perspectives in nanostructured carbon-based electrodes for clean and sustainable energy," *Catalysis Today*, Nr. 150, p. 151, 2010.
- [61] S. Ichikawa und R. Doi, „Hydrogen production from H<sub>2</sub>O and conversion of CO<sub>2</sub> to useful chemicals by room temperature," *Catal. Today*, Nr. 27, pp. 271-277, 1996.
- [62] G. Centi und S. Perathoner, „Towards solar fuels from water and CO<sub>2</sub>," *ChemSusChem*, Nr. 3, pp. 195-208, 2010.
- [63] W. Li, C. Liang, J. Qiu, W. Zhou, H. Han, Z. Wei, G. Sun und Q. Xin, „Carbon nanotubes as support for cathode catalyst of a direct methanol

- fuel cell," *Carbon*, Nr. 40, pp. 791-794, 2002.
- [64] X. Pan und X. Bao, *Chem. Commun.*, Nr. 47, pp. 6271-6281, 2008.
- [65] C. H. Hamann und W. Vielstich, *Elektrochemie - 4. vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage*, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [66] Karl-Winnacker-Institut, „Elektrochemische Kinetik,“ [Online]. Available: [http://dechema-dfi.de/kwi\\_media/Downloads/ec/6+Elektrochemische+Kinetik.pdf](http://dechema-dfi.de/kwi_media/Downloads/ec/6+Elektrochemische+Kinetik.pdf). [Zugriff am 20.06.2016].
- [67] Arbeitskreis Prof. Hempelmann, „Seminarskript - PCF - SS08 - Cyclische Voltammetrie,“ Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2008.
- [68] J. Mitzel, „Gasdiffusionselektroden für Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen mittels elektrochemischer Abscheidungsverfahren,“ Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2012.
- [69] J. Lodermeier, „Elektrochemische Abscheidung von Metallen und Legierungen aus nichtwässrigen Systemen und Aktivierung von passivierten Metalloberflächen zur Abscheidung nanoporöser Schichten aus wässrigen Lösungen,“ Universität Regensburg, Regensburg, 2006.
- [70] L. Pohlmann, „FU Berlin,“ 06.02.2006. [Online]. Available: <http://userpage.fu-berlin.de/~lap/lpPCIII.htm>. [Zugriff am 05.07.2016].
- [71] N. Kanani, *Galvanotechnik - Grundlagen, Verfahren und Praxis einer Schlüsseltechnologie*, München: Carl Hanser Verlag, 2000.
- [72] J. O. Bockris, M. A. V. Devanathan und K. Mueller, „J. O'M Bockris, M. A. V. Devanathan, K. Muller: On the Structure of Charged Interfaces. In: Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences,“ *The Royal Society*, Bd. 274, Nr. 1356, pp. 55-79, 1963.
- [73] S. Trasatti, „Effect of the nature of the metal on the dielectric properties of polar liquids at the interface with electrodes. A phenomenological approach,“ *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Bd. 123, Nr. 1, pp. 121-139, 1981.
- [74] B. E. Conway und W. G. Pell, „B. E. Conway, W. G. Pell: Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices,“ *Journal of Solid State Electrochemistry*, Bd. 7, Nr. 9, pp. 637-644, 2003.
- [75] R. A. Marcus, „ELECTRON TRANSFER REACTIONS IN CHEMISTRY: THEORY AND EXPERIMENT,“ *Nobel Lecture*, pp. 69-92, 1992.
- [76] University of Warwick, „Warwick,“ 08.12.2010. [Online]. Available: [https://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpags/ex5/strainedlayer/surfgrwth/growth\\_modes.jpg?maxWidth=650](https://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpags/ex5/strainedlayer/surfgrwth/growth_modes.jpg?maxWidth=650). [Zugriff am 2016.07.01].
- [77] Joachim Herz Stiftung, „LEIFIPhysik,“ Joachim Herz Stiftung, [Online]. Available: <http://www.leifiphysik.de/optik/wellenmodell-des-lichts/ausblick>. [Zugriff am 13.07.2016].
- [78] T. Nilges, „SlidePlayer,“ [Online]. Available: <http://slideplayer.org/slide/208372/>. [Zugriff am 13.07.2016].
- [79] D. A. Skoog und J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, Heidelberg: Springer, 1996.
- [80] C. G. Huber, *Analytische Chemie III - Trennmethode und chromatographische Verfahren - Vorlesung*, Saarbrücken: Universität des Saarlandes, 2006.
- [81] Perkin Elmer, „Perkin Elmer,“ 09.10.2009. [Online]. Available: <http://las.perkinelmer.de/Catalog/default.htm?CategoryID=Thermal+Conductivity+Detector+%5BTCD%5D+for+AutoSystem+XL>. [Zugriff am 2016.07.19].
- [82] R. Salzer, „Chemgapedia,“ [Online]. Available: [http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/croma/gc\\_detektoren.vlu.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/croma/gc_detektoren.vlu.html). [Zugriff am 19.07.2016].
- [83] Axel Semrau, „Axel Semrau,“ 01.2013. [Online]. Available: [http://www.axel-semrau.de/mmsemrau/Produkte/GC+CompactGC/PI\\_PDD.pdf](http://www.axel-semrau.de/mmsemrau/Produkte/GC+CompactGC/PI_PDD.pdf). [Zugriff am 19.07.2016].
- [84] Chemgapedia, „chemgapedia.de,“ [Online]. Available: [http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap\\_11/kap11\\_2/grafik/spannungsreihe.gif](http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_11/kap11_2/grafik/spannungsreihe.gif). [Zugriff am 04.09.2016].
- [85] A. Regelous und J. P. Meyn, „Erneuerbare Energien - eine physikalische Betrachtung,“ in *Erneuerbare Energien - eine physikalische Betrachtung*, Frühjahrstagung – Münster, 2011.
- [86] G. Jander und E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie - 16. Auflage*, Stuttgart: S. Hirzel Verlag, 2006.
- [87] Breg, „www.bundesregierung.de,“ Bundesregierung, [Online]. Available: <https://www.bundesregierung.de/Content/DE/StatistischeSeiten/Breg/FAQ/faq-energie.html>. [Zugriff am 14. Januar 2016].
- [88] H. E., *Technische Thermodynamik*, München: Oldenburg Verlag, 2010.
- [89] N. Schmitz, J. Henke und G. Klepper, *Biokraftstoffe - eine vergleichende Analyse*, Berlin: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), 2006.
- [90] J. O. Löfken, „Welt der Physik,“ 31.08.2008. [Online]. Available: <http://www.weltderphysik.de/gebiet/technik/energie/gewinnungumwandlung/fossile-quellen/gas-und-kohle/steigende-wirkungsgrade/>. [Zugriff am 16.01.20].
- [91] N. Rost, „EnergyWatchGroup,“ 25.03.2013. [Online]. Available: <http://www.peak-oil.com/2013/03/energywatchgroup-die-weltweite-erdoelforderung-ist-auf-einem-plateau-und-wird-bald-zuruckgehen/>. [Zugriff am 27.01.2016].
- [92] „Chemie.de,“ [Online]. Available: <http://www.chemie.de/lexikon/Kohlenstoffdioxid.html>. [Zugriff am 09.03.2016].
- [93] „Chemie.de,“ [Online]. Available: <http://www.chemie.de/lexikon/Methan.html>. [Zugriff am 18.04.2016].
- [94] T. Stocker und D. Qin, „INTERGOVERNMENTAL PANEL ON climate change,“ 2013. [Online]. Available: [https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg1/WG1AR5\\_SummaryVolume\\_FINAL.pdf](https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg1/WG1AR5_SummaryVolume_FINAL.pdf). [Zugriff am 19.04.2016].
- [95] M. Dräger, „www.ak-draeger.chemie.uni-mainz.de,“ [Online]. Available: [http://www.ak-draeger.chemie.uni-mainz.de/pdf/VChfB\\_04\\_05/hybridisCH4.pdf](http://www.ak-draeger.chemie.uni-mainz.de/pdf/VChfB_04_05/hybridisCH4.pdf). [Zugriff am 22.04.2016].
- [96] M. Bertl, „http://bertlnet.de/,“ 27.03.2008. [Online]. Available: [http://bertlnet.de/chemie/bilder/hof\\_gr.png](http://bertlnet.de/chemie/bilder/hof_gr.png). [Zugriff am 2016.05.03].
- [97] M. C. Péra, D. Hissel, H. Gualous und C. Turpin, *Electrochemical Components*, London: ISTE Ltd, 2013.

- [98] G. Luther, D. Wolff und K. Jagnow, „www.heizungsbetrieb.de“, System Integration Beitzke, 19 12 1999. [Online]. Available: <http://www.heizungsbetrieb.de/de/brennwert.html>. [Zugriff am 2016 05 12].
- [99] P. Friebe, „Adsorption und Reduktion von Kohlendioxid an Übergangsmetallen“, Universität Berlin, Berlin, 1998.
- [100] R. Reske, „Elektrochemische Aktivierung kleiner Moleküle am Beispiel der CO<sub>2</sub> Reduktion und der Methanoxidation“, Technische Universität Berlin, Berlin, 2013.
- [101] A. Kudo und Y. Miseki, „Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting“, *Chemical Society Reviews*, Nr. 38, pp. 253-278, 2009.
- [102] M. Bergau, A. Beuren, I. Bohm, G. Ganz, G. Hagen, C. Lisse-Thöneböhn, H. Precht, H. J. Seitz, B. Thomas und C. Willmer-Klumpp, Prisma NWA Biologie Realschule Klasse 8/9, Stuttgart: Ernst Klett Verlag, 2005.
- [103] B. Wischnowski, „peacesoftware.de“, [Online]. Available: <http://www.peacesoftware.de/einigewerte/co2.html>. [Zugriff am 15 06 2016].
- [104] M. Bayer, „Entwicklung alternativer Elektroden und Aktivierungskonzepte für die alkalische Hochleistungselektrolyse“, Universität Ulm, Ulm, 2000.
- [105] M. Abramowitz und M. W. Davidson, „Olympusmicro“, [Online]. Available: <http://www.olympusmicro.com/primer/digitalimaging/concepts/photomultipliers.html>. [Zugriff am 25 07 2016].
- [106] M. N. Mahood, D. Masheder und C. J. Harty, „Use of gas-diffusion electrodes for high-rate electrochemical reduction of carbon dioxide. I. Reduction at lead, indium- and tin-impregnated electrodes“, *Journal of Applied Electrochemistry*, Bd. 17, 1987.
- [107] M. Gangeri, S. Perathoner, S. Caudo, G. Centi, J. Amadou, D. Begin, C. Pham-Huu, M. J. Ledoux, J. P. Tessonnier, D. S. Su und R. Schlögl, „Fe and Pt carbon nanotubes for the electrocatalytic conversion of carbon dioxide to oxygenates“, *Catalysis Today*, Bd. 143, pp. 57-63, 2009.
- [108] M. Yamamoto, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima und M. J. Okawa, „Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> in the Micropores of Activated Carbon Fibers“, *Electrochemical Society*, Bd. 147, pp. 3393-3400, 2000.
- [109] G. Centi und S. Perathoner, „Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels“, *Catalysis Today*, Nr. 148, pp. 191-205, 2009.
- [110] X. Wang, W. Li, Z. Chen, M. Waje und Y. Yan, „Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell“, *J. Power Sources* 2006, 158, Nr. 158, p. 154–159, 2006.

## Abbildungsverzeichnis:

ABBILDUNG 1: PRIMÄRENERGIEVERBRAUCH WELTWEIT AUFGESCHLÜSSELT NACH KONTINENTEN [3] .....	9
ABBILDUNG 2: WELTWEITE FÖRDERUNG FOSSILER UND NUKLEARER BRENNSTOFFE [3] .....	10
ABBILDUNG 3: VERGLEICH VORKOMMEN FOSSILER BRENNSTOFFE UND SOLARER ENERGIE MIT ENERGIEWELTVERBRAUCH [7] .....	11
ABBILDUNG 4: LASTKURVE UND WINDSTROM ÜBER MEHRERE TAGE IM VATTENFALL STROMNETZ [8] .....	11
ABBILDUNG 5: LASTKURVE UND WINDSTROM ÜBER MEHRERE TAGE IM VATTENFALL STROMNETZ INKL. VERGLEICH MIT BEREITS GENUTZTEN SPEICHERSYSTEMEN WIE PUMPSPEICHER [8] .....	12
ABBILDUNG 6: VERGLEICH VON KAPAZITÄT UND SPEICHERDAUER BESTEHENDER SPEICHERSYSTEME [9].....	13
ABBILDUNG 7: KOLBE-SCHMITT-REAKTION ZUR SYNTHESE DER SALICYLSÄURE [12] .....	15
ABBILDUNG 8: DIPOLMOMENTE UND BINDUNGSLÄNGE VON CO <sub>2</sub> .....	15
ABBILDUNG 9: PHASENDIAGRAM CO <sub>2</sub> [13] .....	16
ABBILDUNG 10: MO-SCHEMA KOHLENDIOXID [14] .....	17
ABBILDUNG 11: REAKTIONEN DES CO <sub>2</sub> UND DEREN FREIE REAKTIONSENTHALPIE $\Delta G^\circ$ UND STANDARDPOTENZIAL $E^\circ$ GEGEN NHE BEI PH 1 [15].....	18
ABBILDUNG 12: HÄGG-DIAGRAMM H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [17] .....	20
ABBILDUNG 13: ZELLAUFBAU ELEKTROLYSETYPEN INKL. DER ABLAUFENDEN REAKTIONEN [19, 21].....	25
ABBILDUNG 14: FLIEßSCHEMA WIND2GAS.....	29
ABBILDUNG 15: SCHEMA WIND2GAS-SYSTEME INKLUSIVE STOFFSTRÖME UND DEREN EINBETTUNG IN STROM- UND GASNETZ [30] .....	30
ABBILDUNG 16: STOFFKREISLAUF BEI STROMVERSORGUNG MIT GRÜNER ENERGIE. ....	30
ABBILDUNG 17: SANKEY-DIAGRAMM DES KREISPROZESSES ELEKTROLYSE-SABATIER-GASKRAFTWERK [30].....	31
ABBILDUNG 18: MECHANISMUS DER CO <sub>2</sub> -REDUKTION INKLUSIVE DER RDS-SCHRITTE UND AUSGEWÄHLTER POTENZIALE [54] .....	34
ABBILDUNG 19:SCHEMA AN MÖGLICHEN PRODUKTEN INKL. ZUGEHÖRIGEN REAKTIONSWEGS.....	35
ABBILDUNG 20: STANDARDPOTENZIALE AUSGEWÄHLTER REDUKTIONREAKTIONEN VON CO <sub>2</sub> BEI PH 7 UND 25°C GEGEN NHE [46] .....	35
ABBILDUNG 21: EINTEILUNG DER ELEKTRODENMETALLE IN GRUPPEN MIT ÄHNLICHER PRODUKTVERTEILUNG BEI DER KATHODISCHEN CO <sub>2</sub> - REDUKTION .....	36
ABBILDUNG 22: ZELLSYSTEME IM LABORMAßSTAB FÜR DIE ELEKTROCHEMISCHE REDUKTION VON CO <sub>2</sub> [51].....	41
ABBILDUNG 23: STROMDICHTEN IN ABHÄNGIGKEIT DER ANGELEGTEN SPANNUNG UND VERSCHIEDENER WIDERSTÄNDE .....	43
ABBILDUNG 24: TEILSCHRITTE EINES ELEKTRODENPROZESSES [66] .....	44
ABBILDUNG 25: KINETISCHE DURCHTRITTSÜBERSPANNUNG VERGLEICHEN MIT ELEKTRODENREAKTIONEN [67] .....	45
ABBILDUNG 26: BUTLER-VOLMER-AUFTRAGUNG FÜR VERSCHIEDENE DURCHTRITTSFAKTOREN A [65] .....	46
ABBILDUNG 27: ÄNDERUNG DES OHM'SCHEN BEREICHS DER STROM-SPANNUNGSKURVE MIT STEIGENDEM WIDERSTAND .....	47
ABBILDUNG 28: NERNST'SCHE DIFFUSIONSSCHICHT ALS FUNKTION DER KONZENTRATION (LINKS) UND DER ZEIT (RECHTS).....	48
ABBILDUNG 29: DOPPELSCHICHTMODELL NACH HELMHOLTZ (LINKS) - DOPPELSCHICHTMODELL NACH GOUY-CHAPMAN (RECHTS) [71] ...	50
ABBILDUNG 30: DOPPELSCHICHTMODELL NACH STERN-GRAHAME [71] .....	52
ABBILDUNG 31: INDIREKTE ABSCHIEDUNG MIT OBERFLÄCHENDIFFUSIONSPROZESSEN. [68] .....	53
ABBILDUNG 32: ELEKTROCHEMISCHES KRISTALLITWACHSTUM NACH FRANK-VAN-DER-MERWE [76].....	54
ABBILDUNG 33: ELEKTROCHEMISCHES KRISTALLITWACHSTUM NACH VOLMER-WEBER [76] .....	54
ABBILDUNG 34: ELEKTROCHEMISCHES KRISTALLITWACHSTUM NACH STRANSKI-KRASTANOV [76] .....	55
ABBILDUNG 35: STROM- UND SPANNUNGSPROFIL EINER GALVANOSTATISCHEN GLEICHSTROMABSCHIEDUNG .....	56

ABBILDUNG 36: STROM- UND SPANNUNGSPROFIL EINER GALVANOSTATISCHEN PULSSTROMABSCHIEDUNG .....	56
ABBILDUNG 37: STROM- UND SPANNUNGSPROFIL EINER POTENTIOSTATISCHEN GLEICHSPANNUNGSABSCHIEDUNG .....	58
ABBILDUNG 38: STROM- UND SPANNUNGSPROFIL EINER POTENTIOSTATISCHEN PULSSPANNUNGSABSCHIEDUNG .....	58
ABBILDUNG 39: FLIEßSCHEMA GASFÖRMIGE PEM-CO <sub>2</sub> -ELEKTROLYSE .....	60
ABBILDUNG 40: SCHEMATISCHER AUFBAU DER PEM-DURCHFLUSSZELLE ZUR CO <sub>2</sub> -REDUKTION .....	61
ABBILDUNG 41: EXPLOSIONSZEICHNUNG DER PEM-DURCHFLUSSZELLE ZUR CO <sub>2</sub> -REDUKTION .....	62
ABBILDUNG 42: END-, VERGOLDETE KOLLEKTOR- UND GRAPHITPLATTEN UND GUMMIDICHTRAHMEN DER PEM-ZELLE .....	62
ABBILDUNG 43: END-, VERGOLDETE KOLLEKTOR- UND GRAPHITPLATTEN UND GUMMIDICHTRAHMEN DER PEM-ZELLE .....	63
ABBILDUNG 44: END-, VERGOLDETE KOLLEKTOR- UND GRAPHITPLATTEN UND GUMMIDICHTRAHMEN DER PEM-ZELLE .....	63
ABBILDUNG 45: TESTSTAND DER ELEKTROCHEMISCHEN CO <sub>2</sub> -REDUKTION MIT WÄSSRIGEM ELEKTROLYTEN .....	64
ABBILDUNG 46: SÄTTIGUNGSZELLE MIT INTEGRIERTEM PRODUKTGASSEPARATOR .....	64
ABBILDUNG 47: POTENZIALVERLAUF DES ELEKTROPOLIERENS - AE: CU / GE: C / RE: AG/AGCL .....	66
ABBILDUNG 48: STEMPEL FÜR DIE KUPFERWOLLE .....	66
ABBILDUNG 49: AUSBREITUNG VON GEBEUGTEN WELLEN NACH DEM HUYGENS'SCHEN PRINZIP [77] .....	67
ABBILDUNG 50: RÖNTGENBEUGUNG NACH BRAGG [78] .....	68
ABBILDUNG 51: ANREGUNGSBIRNE EINES ELEKTRODENSTRAHLS .....	70
ABBILDUNG 52: WECHSELSPIEL DER PROBENMOLEKÜLE MIT DER STATIONÄREN UND DER MOBILLEN PHASE [80] .....	72
ABBILDUNG 53: VARIANZ, HALBWERTSBEITE UND BASISBREITE EINES PEAKS [80] .....	72
ABBILDUNG 54: SCHEMATISCHE ABBILDUNG EINES GASCHROMATOGRAPHEN [80] .....	73
ABBILDUNG 55: LINKS: GEPACKTE GC-SÄULEN - RECHTS: OFFENE KAPILLARSÄULE [80] .....	73
ABBILDUNG 56: LINKS: MESS- UND REFERENZZELLE WLD - RECHTS: WHEATSTONE'SCHE BRÜCKE [81] .....	75
ABBILDUNG 57: PULSED-DISCHARGE-DETEKTOR IM HE-PHOTOIONISATIONSMODUS [83] .....	76
ABBILDUNG 58: GENUTZTER GASCHROMATOGRAPH, SÄULENOFEN (ZWEITER UMBAU) UND UMSCHALTVENTILE (ZWEITER UMBAU) .....	77
ABBILDUNG 59: MONOMERE DER SÄULENMATERIALIEN - LINKS: DIVINYLBENZOL - MITTE: VINYLBEZOL - RECHTS: VINYLPIRROLIDON .....	77
ABBILDUNG 60: VENTILBELEGUNGEN DES 10- UND DES 6-PORT-UMSCHALTVENTILS AM GC .....	78
ABBILDUNG 61: VENTILBELEGUNGEN DES 10- UND DES 6-PORT-UMSCHALTVENTILS AM GC .....	79
ABBILDUNG 62: SKIZZE DES GASFÖRMIG BETRIEBENEN ELEKTROLYSETESTSTANDES .....	81
ABBILDUNG 63: GASVERSORGUNG DER ANLAGE ÜBER GASFLASCHEN, MASSFLOWCONTROLLER UND STEUEREINHEIT .....	82
ABBILDUNG 64: DREIHALSKOLBEN ZUR BEFEUCHTUNG DES GASES MIT INTEGRIEREN TEMPERATURREGLER .....	82
ABBILDUNG 65: TAUPUNKTANLAGE MIT KÄLTEUMWÄLTZTHERMOSTAT UND HEIZPILZEN .....	83
ABBILDUNG 66: ELEKTROLYSEZELLE MIT BEHEIZTEN ZULEITUNGEN UND SPANNUNGSQUELLE .....	83
ABBILDUNG 67: ELEKTROLYSEZELLE MIT HEIZPATRONEN, FLUSSLAUF UND KÜHLFALLE .....	84
ABBILDUNG 68: MOLSIEB NACH DER KÜHLFALLE DER KATHODENSEITE UND GASCHROMATOGRAPH .....	84
ABBILDUNG 69: SCHEMATISCHER AUFBAU DER PEM-DAMPFELEKTROLYSEZELLE ZUR CO <sub>2</sub> -REDUKTION .....	85
ABBILDUNG 70: EXPLOSIONSZEICHNUNG DER PEM-DAMPFELEKTROLYSEZELLE ZUR CO <sub>2</sub> -REDUKTION .....	85
ABBILDUNG 71: END-, VERGOLDETE KOLLEKTORPLATTEN UND FLOW FIELD DER PEM-DAMPFELEKTROLYSE .....	86
ABBILDUNG 72: GDE, FLOW FIELD UND KOLLEKTORPLATTE INKL. O-RINGEN .....	86
ABBILDUNG 73: PROZESSKETTE MEA-HERSTELLUNG VARIANTE A .....	88
ABBILDUNG 74: PROZESSKETTE MEA-HERSTELLUNG VARIANTE B .....	88
ABBILDUNG 75: PROZESSKETTE MEA-HERSTELLUNG VARIANTE C UND D .....	89
ABBILDUNG 76: ABSCHIEDUNG VON PLATIN NACH DEM PRINZIP DER WASSERSTOFFVERZEHANODE [68] .....	89
ABBILDUNG 77: VERGLEICH DER POTENZIALE DER CU-ABSCHIEDUNG MIT A)WASSERSTOFFOXIDATION UND B)WASSEROXIDATION .....	90
ABBILDUNG 78: GALVANOSTATISCHE GLEICHSTROMABSCHIEDUNG AUS WÄSSRIGEN KUPFERLÖSUNGEN .....	91
ABBILDUNG 79: CPA-PROFIL DER WVA-ABSCHIEDUNG(LINKS) - CPA-PROFIL DER ABSCHIEDUNG AUS WÄSSRIGEN LÖSUNGEN (RECHTS) .....	91
ABBILDUNG 80: HEIßPRESSE (LINKS) UND DIE ZUGEHÖRIGEN EDELSTAHLPLATTEN ZUR JUSTIERUNG DER MEA IN DER PRESSE (RECHTS) .....	92
ABBILDUNG 81: PH-VERLAUF BEI DER SÄTTIGUNG VON 0,5M (LINKS), 0,1M (MITTE) KHCO <sub>3</sub> UND VON 0,05M KHCO <sub>3</sub> MIT CO <sub>2</sub> .....	94
ABBILDUNG 82: XRD KUPFERBLECH MN6 (LINKS) - KUPFERWOLLE MN7 (RECHTS) .....	95
ABBILDUNG 83: KORRODIERTE KUPFERWOLLEELEKTRODEN NACH ELEKTROLYSE .....	96
ABBILDUNG 84: KORRODIERTE KUPFERWOLLEELEKTRODEN MN SCHWARZ (LINKS) UND MN ROT (RECHTS) .....	96
ABBILDUNG 85: KORRODIERTE KUPFERWOLLEELEKTRODEN MN BLAU (LINKS) UND MN GRÜN (RECHTS) .....	97
ABBILDUNG 86: KUPFERWOLLEPROBE LINKS VOR UND RECHTS NACH PROZESSOPTIMIERUNG .....	97
ABBILDUNG 87: REM-AUFNAHMEN DER PROBE MN17 - AUFLÖSUNG: 100MM, 10MM UND 1MM .....	98
ABBILDUNG 88: REM-AUFNAHMEN UND EDX PROBE MN16 .....	98
ABBILDUNG 89: REM-AUFNAHMEN PROBE MN SCHWARZ .....	98
ABBILDUNG 90: REM-AUFNAHMEN PROBE MN ROT .....	99
ABBILDUNG 91: REM-AUFNAHMEN PROBE MN BLAU .....	99
ABBILDUNG 92: REM-AUFNAHMEN PROBE MN GRÜN .....	99
ABBILDUNG 93: CA PROBE MN14 IN CO <sub>2</sub> -GESÄTTIGTER 0,5M KHCO <sub>3</sub> - AE: CU / GE: PT / RE: AG/AGCL .....	100
ABBILDUNG 94: CA PROBE MN20 IN CO <sub>2</sub> -GESÄTTIGTER 0,1M KHCO <sub>3</sub> - AE: CU / GE: PT / RE: AG/AGCL .....	100
ABBILDUNG 95: CA PROBEN MN18, 20 UND 21 IM VERGLEICH .....	101
ABBILDUNG 96: CA PROBEN MN19, 25 UND 26 IM VERGLEICH .....	101
ABBILDUNG 97: CHROMATOGRAMME DER REINSTGASE H <sub>2</sub> (LINKS), LUFT (MITTE) UND CH <sub>4</sub> (RECHTS) .....	103
ABBILDUNG 98: CHROMATOGRAMME DER REINSTGASE CO(LINKS), CO <sub>2</sub> (MITTE) UND C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (RECHTS) .....	103
ABBILDUNG 99: CHROMATOGRAMME DER REINSTGASE H <sub>2</sub> (LINKS), LUFT (MITTE) UND CH <sub>4</sub> (RECHTS) .....	104
ABBILDUNG 100: CHROMATOGRAMME DER REINSTGASE CO(LINKS), CO <sub>2</sub> (MITTE) UND C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (RECHTS) .....	104
ABBILDUNG 101: ZUSAMMENFASSUNG DER RETENTIONSZEITEN IM CHROMATOGRAMM AN PDD (LINKS) UND WLD (RECHTS) .....	104
ABBILDUNG 102: CHROMATOGRAMME DES TESTGASES .....	105
ABBILDUNG 103: CHROMATOGRAMME DER REINSTGASE BEI VERSCHIEDENEN KONZENTRATIONEN H <sub>2</sub> (LINKS) UND CH <sub>4</sub> (RECHTS) .....	106

ABBILDUNG 104: CHROMATOGRAMME DER REINSTGASE BEI VERSCHIEDENEN KONZENTRATIONEN VON CO .....	106
ABBILDUNG 105: CHROMATOGRAMME DER REINSTGASE BEI VERSCHIEDENEN KONZENTRATIONEN CO <sub>2</sub> (LINKS) UND C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (RECHTS) ...	106
ABBILDUNG 106: KALIBRIERKURVEN DER REINSTGASE H <sub>2</sub> (LINKS), CH <sub>4</sub> (MITTE) UND DER REINSTGASE CO (RECHTS).....	107
ABBILDUNG 107: KALIBRIERKURVEN DER REINSTGASE CO <sub>2</sub> (LINKS) UND C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (RECHTS) .....	107
ABBILDUNG 108: CHROMATOGRAMM PROBE MN17 - PDD(LINKS) / PDD-ZOOM (MITTE) / WLD (RECHTS).....	108
ABBILDUNG 109: CHROMATOGRAMM PROBE MN18 - PDD(LINKS) / PDD-ZOOM (MITTE) / WLD (RECHTS).....	109
ABBILDUNG 110: CHROMATOGRAMM PROBE MN19 - PDD(LINKS) / WLD (RECHTS) UND TABELLE 21: PEAK-KENNGRÖßEN UND ZUORDNUNG PROBE MN19 .....	110
ABBILDUNG 111: CHROMATOGRAMM PROBE MN20 - PDD(LINKS) / WLD (MITTE) / WLD-ZOOM (RECHTS) .....	110
ABBILDUNG 112: CHROMATOGRAMM PROBE MN21 - PDD(LINKS) / WLD (RECHTS).....	111
ABBILDUNG 113: CHROMATOGRAMM PROBE MN25 - PDD(LINKS) / PDD-ZOOM (MITTE) / WLD (RECHTS).....	112
ABBILDUNG 114: CHROMATOGRAMM PROBE MN26 - PDD(LINKS) / WLD (MITTE) / WLD-ZOOM (RECHTS) .....	113
ABBILDUNG 115: CHROMATOGRAMME DER LUFT-PEAKS ÜBER MEHRERE STUNDEN - PDD O <sub>2</sub> (LINKS) / PDD N <sub>2</sub> (MITTE) / WLD LUFT (RECHTS) .....	117
ABBILDUNG 116: PEAKFLÄCHEN-ZEIT-DIAGRAMME DER BEIDEN DETEKTOREN FÜR LUFT .....	117
ABBILDUNG 117: CHROMATOGRAMME PDD MEA MN63 - 0MIN (LINKS) / 50MIN (MITTE) / 100MIN (RECHTS).....	118
ABBILDUNG 118: CHROMATOGRAMME WLD MEA MN63 - 30MIN (LINKS) / 80MIN (MITTE) / 130MIN (RECHTS) .....	119
ABBILDUNG 119: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN63 - H <sub>2</sub> (LINKS) / CH <sub>4</sub> (MITTE) / CO <sub>2</sub> (RECHTS) .....	119
ABBILDUNG 120: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN63 - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS) .....	120
ABBILDUNG 121: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN66 - H <sub>2</sub> (LINKS) / CH <sub>4</sub> (RECHTS) ....	120
ABBILDUNG 122: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN66 - CO (LINKS) / CO <sub>2</sub> (RECHTS)....	120
ABBILDUNG 123: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN66 - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS) .....	121
ABBILDUNG 124: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN68 - H <sub>2</sub> (LINKS) / CO (MITTE) / CO <sub>2</sub> (RECHTS) .....	121
ABBILDUNG 125: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN68 - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS) .....	122
ABBILDUNG 126: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN71 - H <sub>2</sub> (LINKS) / CH <sub>4</sub> (RECHTS) ....	122
ABBILDUNG 127: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN71 - CO (LINKS) / CO <sub>2</sub> (RECHTS) ....	122
ABBILDUNG 128: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN71 - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS) .....	123
ABBILDUNG 129: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN72 - H <sub>2</sub> (LINKS) / CH <sub>4</sub> (RECHTS) ...	123
ABBILDUNG 130: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN72 - CO (LINKS) / CO <sub>2</sub> (RECHTS)....	123
ABBILDUNG 131: CHROMATOGRAMM DES PDD DER ELEKTROLYSE AN MEA MN72 - 100MIN (LINKS) / 150MIN (RECHTS).....	124
ABBILDUNG 132: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN72 - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS) .....	124
ABBILDUNG 133: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN73 - H <sub>2</sub> (LINKS) / CO (MITTE) / CO <sub>2</sub> (RECHTS) .....	125
ABBILDUNG 134: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN73 - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS) .....	125
ABBILDUNG 135: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN74 - H <sub>2</sub> (LINKS) / CO (MITTE) / CO <sub>2</sub> (RECHTS) .....	125
ABBILDUNG 136: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN74 - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS) .....	126
ABBILDUNG 137: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN75 - H <sub>2</sub> (LINKS) / CH <sub>4</sub> (RECHTS) ...	126
ABBILDUNG 138: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN75 - CO (LINKS) / CO <sub>2</sub> (RECHTS) ....	126
ABBILDUNG 139: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN75 - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS) .....	127
ABBILDUNG 140: VERGLEICH DER MITTLEREN PV'S DER MEA'S VARIANTE A BEI VERSCHIEDENEN SKALIERUNGEN.....	127
ABBILDUNG 141: VERGLEICH DER MITTLEREN PV'S DER MEA'S VARIANTE A NACH DEN PRODUKTGASEN .....	128
ABBILDUNG 142: VERGLEICH DER PROZENTUALEN ANTEILE VON PROBEN VARIANTE A MIT UNTERSCHIEDLICHEN BELADUNGSGRADEN..	128
ABBILDUNG 143: VERGLEICH DER PROZENTUALEN ANTEILE VON PROBEN VARIANTE A MIT UNTERSCHIEDLICHEN BEFEUCHTUNGSGRADEN .....	129
ABBILDUNG 144: VERGLEICH DER PROZENTUALEN ANTEILE VON PROBEN VARIANTE A MIT UNTERSCHIEDLICHEN ZELLTEMPERATUREN .	130
ABBILDUNG 145: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN55 - H <sub>2</sub> (LINKS) / CO <sub>2</sub> (RECHTS) ....	131
ABBILDUNG 146: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN55 - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS) .....	132
ABBILDUNG 147: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN59A - H <sub>2</sub> (LINKS) / CH <sub>4</sub> (RECHTS) .	132
ABBILDUNG 148: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN59A - CO (LINKS) / CO <sub>2</sub> (RECHTS) ..	132
ABBILDUNG 149: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN68 - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS) .....	133
ABBILDUNG 150: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN59B - H <sub>2</sub> (LINKS) / CH <sub>4</sub> (MITTE) / CO (RECHTS) .....	133
ABBILDUNG 151: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN59B - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS) .....	133
ABBILDUNG 152: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN59C - H <sub>2</sub> (LINKS) / CH <sub>4</sub> (MITTE) / CO <sub>2</sub> (RECHTS) .....	134
ABBILDUNG 153: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN59C - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS) .....	134
ABBILDUNG 154: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN60 - H <sub>2</sub> (LINKS) / CH <sub>4</sub> (MITTE) / CO (RECHTS) .....	135
ABBILDUNG 155: CHROMATOGRAMM MEA MN60 BEI VERSCHIEDENEN ZEITEN DES BATCHS - 0MIN (LINKS) / 200MIN (RECHTS).....	135
ABBILDUNG 156: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN60 - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS) .....	136
ABBILDUNG 157: VERGLEICH DER MITTLEREN PV'S DER MEA'S VARIANTE B BEI VERSCHIEDENEN SKALIERUNGEN.....	136
ABBILDUNG 158: VERGLEICH DER MITTLEREN PV'S DER MEA'S VARIANTE B NACH DEN PRODUKTGASEN .....	136
ABBILDUNG 159: VERGLEICH DER PROZENTUALEN ANTEILE VON PROBEN VARIANTE B MIT UNTERSCHIEDLICHEN BEFEUCHTUNGSGRADEN .....	137
ABBILDUNG 160: VERGLEICH DER PROZENTUALEN ANTEILE VON PROBEN VARIANTE B MIT UNTERSCHIEDLICHEN ZELLTEMPERATUREN..	138

ABBILDUNG 161: EXEMPLARISCHES STROM- UND SPANNUNGSPROFIL DER CPA-ABSCHIEDUNG DER PROBEN VARIANTE C.....	140
ABBILDUNG 162: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN97 - H2 (LINKS) / CO (MITTE) / CO2 (RECHTS) .....	140
ABBILDUNG 163: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN97 - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS) .....	141
ABBILDUNG 164: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN99 - H2 (LINKS) / CH4 (RECHTS) ...	141
ABBILDUNG 165: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN99 - CO (LINKS) / CO2 (RECHTS) ....	141
ABBILDUNG 166: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN99 - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS) .....	142
ABBILDUNG 167: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN101 - H2 (LINKS) / CO (MITTE) / CO2 (RECHTS) .....	142
ABBILDUNG 168: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN101 - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS).....	142
ABBILDUNG 169: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN102B - H2 (LINKS) / CO (MITTE)/ CO2 (RECHTS) .....	143
ABBILDUNG 170: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN102B - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS) .....	143
ABBILDUNG 171: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN103 - H2 (LINKS) / CO (MITTE) / CO2 (RECHTS) .....	144
ABBILDUNG 172: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN103 - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS).....	144
ABBILDUNG 173: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN104 - H2 (LINKS) / CO (MITTE) / CO2(RECHTS) .....	145
ABBILDUNG 174: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN104 - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS).....	145
ABBILDUNG 175: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN105 - H2 (LINKS) / CH4 (RECHTS) ..	145
ABBILDUNG 176: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN105 - CO (LINKS) / C O2 (RECHTS)..	145
ABBILDUNG 177: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN105 - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS).....	146
ABBILDUNG 178: VERGLEICH DER MITTLEREN PV'S DER MEA'S VARIANTE C BEI VERSCHIEDENEN SKALIERUNGEN .....	146
ABBILDUNG 179: VERGLEICH DER MITTLEREN PV'S DER MEA'S VARIANTE C NACH DEN PRODUKTGASEN .....	146
ABBILDUNG 180: VERGLEICH RÖNTGENDIFFRAKTOGRAMME AUSGEWÄHLTER PROBEN NACH VARIANTE C .....	147
ABBILDUNG 181: VERGLEICH DER PROZENTUALEN ANTEILE VON PROBEN VARIANTE C MIT UNTERSCHIEDLICHEN ABSCHIEDESTRÖMEN .	148
ABBILDUNG 182: VERGLEICH DER PROZENTUALEN ANTEILE VON PROBEN VARIANTE C MIT UNTERSCHIEDLICHER ABSCHIEDEDAUER .....	149
ABBILDUNG 183: CA DER POTENTIOSTATISCHEN ABSCHIEDUNG DER PROBE MN45 IN VERSCHIEDENEN ZEITINTERVALLEN BZW. ZYKLENZAHLEN .....	150
ABBILDUNG 184: POTENTIOSTATISCHE ABSCHIEDUNG DER PROBE MN40 AN DER WVA .....	151
ABBILDUNG 185: CHROMATOGRAMME PDD MEA MN40 - OMIN (LINKS) / 50MIN (MITTE) / 100MIN (RECHTS).....	152
ABBILDUNG 186: CHROMATOGRAMME PDD MEA MN40 - 150MIN (LINKS) / 200MIN (MITTE) / 250MIN (RECHTS).....	152
ABBILDUNG 187: CHROMATOGRAMME WLD MEA MN40 - 30MIN (LINKS) / 80MIN (MITTE) / 130MIN (RECHTS) .....	152
ABBILDUNG 188: CHROMATOGRAMME WLD MEA MN40 - 180MIN (LINKS)/ 230MIN (RECHTS).....	152
ABBILDUNG 189: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN40 - H2 (LINKS) / CH4 (MITTE) / CO (RECHTS) .....	153
ABBILDUNG 190: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN40 - CO2 (LINKS) / C2H4 (RECHTS)	153
ABBILDUNG 191: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN40 - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS) .....	154
ABBILDUNG 192: POTENTIOSTATISCHE ABSCHIEDUNG DER PROBE MN41 AN DER WVA .....	154
ABBILDUNG 193: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN41 - H2 (LINKS) / CH4 (RECHTS) ....	155
ABBILDUNG 194: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN41 - CO (LINKS) / C O2 (RECHTS)....	155
ABBILDUNG 195: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN41 - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS) .....	155
ABBILDUNG 196: POTENTIOSTATISCHE ABSCHIEDUNG DER PROBE MN42 AN DER WVA .....	156
ABBILDUNG 197: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN42 - H2 (LINKS) / CH4 (MITTE) / CO (RECHTS) .....	156
ABBILDUNG 198: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN42 - CO2 (LINKS) / C2H4 (RECHTS)	156
ABBILDUNG 199: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN42 - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS) .....	156
ABBILDUNG 200: POTENTIOSTATISCHE ABSCHIEDUNG DER PROBE MN50 AN DER WVA .....	157
ABBILDUNG 201: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN50 - H2 (LINKS) / CO2(RECHTS) .....	157
ABBILDUNG 202: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN50 - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS) .....	157
ABBILDUNG 203: POTENTIOSTATISCHE ABSCHIEDUNG DER PROBE MN51 AN DER WVA .....	158
ABBILDUNG 204: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN51A - H2 (LINKS) / CO2 (RECHTS) ..	158
ABBILDUNG 205: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN51A - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS) .....	158
ABBILDUNG 206: POTENTIOSTATISCHE ABSCHIEDUNG DER PROBE MN53 AN DER WVA .....	159
ABBILDUNG 207: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN53A - H2 (LINKS) / CO2 (RECHTS) ..	159
ABBILDUNG 208: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN53A - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS) .....	159
ABBILDUNG 209: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN53B - H2 (LINKS) / CO (MITTE) / CO2 (RECHTS) .....	159
ABBILDUNG 210: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN53B - BEZOGEN AUF EDUKT (LINKS) / BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS) .....	160
ABBILDUNG 211: POTENTIOSTATISCHE ABSCHIEDUNG DER PROBE MN56 AN DER WVA .....	160
ABBILDUNG 212: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN56 - H2 (LINKS) / CO (MITTE) UND PRODUKTVERTEILUNGEN - BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS).....	161
ABBILDUNG 213: POTENTIOSTATISCHE ABSCHIEDUNG DER PROBE MN57 AN DER WVA .....	161
ABBILDUNG 214: KONZENTRATIONEN DER PRODUZIERTEN GASE AUS DER ELEKTROLYSE AN MEA MN57 - H2 (LINKS) / CO (RECHTS).....	161
ABBILDUNG 215: PRODUKTVERTEILUNGEN MEA MN57 - BEZOGEN AUF PRODUKTE (RECHTS).....	162
ABBILDUNG 216: VERGLEICH DER MITTLEREN PV'S DER MEA'S VARIANTE D -WVA BEI VERSCHIEDENEN SKALIERUNGEN .....	162
ABBILDUNG 217: VERGLEICH DER MITTLEREN PV'S DER MEA'S VARIANTE D-WVA NACH DEN PRODUKTGASEN .....	163

ABBILDUNG 218: VERGLEICH DER PROZENTUALEN ANTEILE VON PROBEN VARIANTE D-WVA MIT UNTERSCHIEDLICHEN BELADUNGSGRADEN.....	163
ABBILDUNG 219: VERGLEICH DER PROZENTUALEN ANTEILE VON PROBEN VARIANTE D-WVA MIT UNTERSCHIEDLICHEN BEFEUCHTUNGSGRADEN .....	164
ABBILDUNG 220: VERGLEICH DER PROZENTUALEN ANTEILE VON PROBEN VARIANTE D-WVA MIT UNTERSCHIEDLICHEN ZELLTEMPERATUREN .....	165
ABBILDUNG 221: VERGLEICH RÖNTGENDIFFRAKTOGRAMME AUSGEWÄHLTER PROBEN NACH VARIANTE D-WÄSSRIGE LÖSUNG.....	166
ABBILDUNG 222: VERGLEICH RÖNTGENDIFFRAKTOGRAMME AUSGEWÄHLTER PROBEN NACH VARIANTE D-WÄSSRIGE LÖSUNG.....	167
ABBILDUNG 223: VERGLEICH RÖNTGENDIFFRAKTOGRAMME CUCE-SYSTEM NACH VARIANTE D-PARALLEL-ABSCHIEDUNG .....	169
ABBILDUNG 224: REM-AUFNAHMEN PROBE MN131 .....	169
ABBILDUNG 225: VERGLEICH RÖNTGENDIFFRAKTOGRAMME CUNI-SYSTEM NACH VARIANTE D-PARALLEL-ABSCHIEDUNG.....	170
ABBILDUNG 226: REM-AUFNAHMEN PROBE MN137 .....	170
ABBILDUNG 227: VERGLEICH RÖNTGENDIFFRAKTOGRAMME CUCO-SYSTEM NACH VARIANTE D-PARALLEL-ABSCHIEDUNG .....	171
ABBILDUNG 228: REM-AUFNAHMEN PROBE MN140 .....	171
ABBILDUNG 229: ELEKTROCHEMISCHE SPANNUNGSREIHE [74].....	189
ABBILDUNG 230: KONZEPTE ZUR KOHLENDIOXIDGEWINNUNG ÜBER VERBRENNUNG VON FOSSILEN BRENNSTOFFEN (LINKS) ODER NUTZUNG VON MÜLLVERBRENNUNGS- ODER KLÄRANLAGEN (RECHTS) [30] .....	189
ABBILDUNG 231: KONZEPTE ZUR KOHLENDIOXIDGEWINNUNG ÜBER BIOGAS-ANLAGEN (LINKS) ODER EXTRAKTION AUS DER LUFT (RECHTS) .....	190
ABBILDUNG 232: TECHNISCHE ZEICHNUNG DER ENDPLATTEN DER ELEKTROLYSEZELLE ZUR CO <sub>2</sub> -REDUKTION .....	190
ABBILDUNG 233: TECHNISCHE ZEICHNUNG DER KOLLEKTORPLATTEN (LINKS) UND DER STROMABLEITUNG (RECHTS) DER ELEKTROLYSEZELLE ZUR CO <sub>2</sub> -REDUKTION .....	191
ABBILDUNG 234: TECHNISCHE ZEICHNUNG DER FLOW FIELDS DER ELEKTROLYSEZELLE ZUR CO <sub>2</sub> -REDUKTION .....	191

## Tabellenverzeichnis:

TABELLE 1: LÖSLICHKEIT VON VERSCHIEDENEN GASEN IN WÄSSRIGEN MEDIEN [16].....	19
TABELLE 2: TYPISCHE ZUSAMMENSETZUNG ERDGAS [18] .....	21
TABELLE 3: ÜBERSICHT VERSCHIEDENER ELEKTROLYSEZELLEN [19, 21] .....	24
TABELLE 4: ZUSAMMENFASSUNG WICHTIGER KENNGRÖßEN VON AEC, PEMEC UND SOEC INKLUSIVE TRENDS FÜR DIE NÄCHSTEN 20 JAHRE [23, 25].....	27
TABELLE 5: ZUSAMMENFASSUNG VOR- UND NACHTEILE AEC, PEMEC UND SOFC [23, 25] .....	28
TABELLE 6: ARBEITS- UND ZEITPLAN DISSERTATION.....	60
TABELLE 7: ÜBERSICHT DER MÖGLICHEN MODIFIKATIONEN DER KUPFERPROBEN FÜR DIE WÄSSRIG BASIERTEN ZELLEN .....	65
TABELLE 8: VERGLEICH GÄNGIGER DETEKTOREN IN DER GASCHROMATOGRAPHIE [72, 73].....	76
TABELLE 9: PARAMETER UND TRENNLEISTUNG DER VERWENDETEN SÄULEN .....	78
TABELLE 10: TEMPERATURPARAMETER DER KOMPONENTEN DES GASCHROMATOGRAPHEN IM BETRIEB UND BEI REGENERATION .....	80
TABELLE 11: VERGLEICH DER STROMDICHTEN VON PROBE MN18, 20 UND 21.....	101
TABELLE 12: VERGLEICH DER STROMDICHTEN VON PROBE MN19, 25 UND 26.....	102
TABELLE 13: VERWENDETE GC-MESSPROGRAMME .....	103
TABELLE 14: ZUSAMMENSETZUNG KALIBRIERGASE .....	106
TABELLE 15: ÜBERSICHT DER PARAMETER DER KALIBRIERKURVEN.....	107
TABELLE 16: MITTELWERT REINE KOHLENDIOXIDPROBE ZUR ERMITTLUNG DER PRODUKTVERTEILUNG .....	107
TABELLE 17: PEAK-KENNGRÖßEN UND QUALITATIVE ZUORDNUNG PROBE MN17 .....	108
TABELLE 18: KONZENTRATIONEN UND PROZENTUALE PRODUKTVERTEILUNG PROBE MN17.....	108
TABELLE 19: PEAK-KENNGRÖßEN UND QUALITATIVE ZUORDNUNG PROBE MN18 .....	109
TABELLE 20: KONZENTRATIONEN UND PROZENTUALE PRODUKTVERTEILUNG PROBE MN18.....	109
ABBILDUNG 110: CHROMATOGRAMM PROBE MN19 - PDD(LINKS) / WLD (RECHTS) UND TABELLE 21: PEAK-KENNGRÖßEN UND ZUORDNUNG PROBE MN19.....	110
TABELLE 22: KONZENTRATIONEN UND PROZENTUALE PRODUKTVERTEILUNG PROBE MN19.....	110
TABELLE 23: PEAK-KENNGRÖßEN UND QUALITATIVE ZUORDNUNG PROBE MN20 .....	110
TABELLE 24: KONZENTRATIONEN UND PROZENTUALE PRODUKTVERTEILUNG PROBE MN20.....	111
TABELLE 25: PEAK-KENNGRÖßEN UND QUALITATIVE ZUORDNUNG PROBE MN21 .....	111
TABELLE 26: KONZENTRATIONEN UND PROZENTUALE PRODUKTVERTEILUNG PROBE MN21.....	112
TABELLE 27: PEAK-KENNGRÖßEN UND QUALITATIVE ZUORDNUNG PROBE MN25 .....	112
TABELLE 28: KONZENTRATIONEN UND PROZENTUALE PRODUKTVERTEILUNG PROBE MN25.....	112
TABELLE 29: PEAK-KENNGRÖßEN UND QUALITATIVE ZUORDNUNG PROBE MN26 .....	113
TABELLE 30: KONZENTRATIONEN UND PROZENTUALE PRODUKTVERTEILUNG PROBE MN26.....	113
TABELLE 31: ÜBERSICHT STROMDICHTEN AUSGEWÄHLTER PROBEN WÄSSRIGE PEM-ELEKTROLYSEZELLE .....	115
TABELLE 32: ÜBERSICHT DER PROZENTUALEN PRODUKTVERTEILUNGEN AUSGEWÄHLTER PROBEN WÄSSRIGE PEM-ELEKTROLYSEZELLE ..	115
TABELLE 33: ELEKTROLYSEPARAMETER MEA VARIANTE A.....	118
TABELLE 34: PEAKRELEVANTE DATEN DER AM GC VERMESSENEN MEA MN63.....	119
TABELLE 35: ELEKTROLYSEPARAMETER MEA VARIANTE B.....	131
TABELLE 36: ABSCHIEDPARAMETER GDE VARIANTE C.....	139
TABELLE 37: ELEKTROLYSEPARAMETER MEA VARIANTE C.....	139
TABELLE 38: KRISTALLITGRÖßENBESTIMMUNG MEA VARIANTE C .....	148



TABELLE 39: ABSCHIEDEPARAMETER GDE VARIANTE D - WVA.....	150
TABELLE 40: ELEKTROLYSEPARAMETER MEA VARIANTE D - WVA .....	151
TABELLE 41: PEAKRELEVANTE DATEN DER AM GC VERMESSENEN MEA MN40.....	153
TABELLE 42: KRISTALLITGRÖßENBESTIMMUNG PROBEN VARIANTE D-WÄSSRIGE LÖSUNG .....	167
TABELLE 43: KRISTALLITGRÖßENBESTIMMUNG PROBEN VARIANTE D-WÄSSRIGE LÖSUNG .....	167
TABELLE 44: KRISTALLITGRÖßENBESTIMMUNG PROBEN VARIANTE D-WÄSSRIGE LÖSUNG .....	168
TABELLE 45: KRISTALLITGRÖßENBESTIMMUNG PROBEN VARIANTE D-WÄSSRIGE LÖSUNG .....	168
TABELLE 46: ABSCHIEDEPARAMETER CUCE-SYSTEM VARIANTE D-PARALLEL-ABSCHIEDUNG .....	169
TABELLE 47: ABSCHIEDEPARAMETER CUNI-SYSTEM VARIANTE D-PARALLEL-ABSCHIEDUNG .....	170
TABELLE 48: ABSCHIEDEPARAMETER CUCO-SYSTEM VARIANTE D-PARALLEL-ABSCHIEDUNG.....	171
TABELLE 49: ÜBERSICHT AUSGEWÄHLTER MEA'S DER PEM-DAMPFELEKTROLYSEZELLE.....	175
TABELLE 50: ÜBERSICHT AUSGEWÄHLTER MEA'S DER PEM-DAMPFELEKTROLYSEZELLE.....	176

## Elektrochemische Spannungsreihe:

Halb-Reaktion		+	z e <sup>-</sup>	E°/V
reduzierte Form	oxidierte Form			
Li(s)	Li <sup>+</sup> (aq)	e <sup>-</sup>	1	-3.04
K(s)	K <sup>+</sup> (aq)	e <sup>-</sup>	1	-2.92
Ca(s)	Ca <sup>2+</sup> (aq)	2 e <sup>-</sup>	2	-2.87
Na(s)	Na <sup>+</sup> (aq)	e <sup>-</sup>	1	-2.71
Al(s)	Al <sup>3+</sup> (aq)	3 e <sup>-</sup>	3	-1.68
Mn(s)	Mn <sup>2+</sup> (aq)	2 e <sup>-</sup>	2	-1.19
Zn(s)	Zn <sup>2+</sup> (aq)	2 e <sup>-</sup>	2	-0.76
S <sup>2-</sup> (aq)	S(s)	2 e <sup>-</sup>	2	-0.48
Fe(s)	Fe <sup>2+</sup> (aq)	2 e <sup>-</sup>	2	-0.41
Cd(s)	Cd <sup>2+</sup> (aq)	2 e <sup>-</sup>	2	-0.40
Sn(s)	Sn <sup>2+</sup> (aq)	2 e <sup>-</sup>	2	-0.14
Pb(s)	Pb <sup>2+</sup> (aq)	2 e <sup>-</sup>	2	-0.13
H <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	2 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	2 e <sup>-</sup>	2	0.00
Sn <sup>2+</sup> (aq)	Sn <sup>4+</sup> (aq)	2 e <sup>-</sup>	2	+0.15
Cu(s)	Cu <sup>2+</sup> (aq)	2 e <sup>-</sup>	2	+0.34
2I <sup>-</sup> (aq)	I <sub>2</sub> (s)	2 e <sup>-</sup>	2	+0.54
Fe <sup>2+</sup> (aq)	Fe <sup>3+</sup> (aq)	e <sup>-</sup>	1	+0.77
Ag(s)	Ag <sup>+</sup> (aq)	e <sup>-</sup>	1	+0.80
NO + 6 H <sub>2</sub> O	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq) + 4 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	3 e <sup>-</sup>	3	+0.96
2Br <sup>-</sup> (aq)	Br <sub>2</sub>	2 e <sup>-</sup>	2	+1.07
6 H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> (g) + 4 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	4 e <sup>-</sup>	4	+1.23
2 Cr <sup>3+</sup> (aq) + 21 H <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	6 e <sup>-</sup>	6	+1.33
2Cl <sup>-</sup> (aq)	Cl <sub>2</sub>	2 e <sup>-</sup>	2	+1.36
Pb <sup>2+</sup> (aq) + 6 H <sub>2</sub> O	PbO <sub>2</sub> (s) + 4 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	2 e <sup>-</sup>	2	+1.46
Au(s)	Au <sup>3+</sup> (aq)	3 e <sup>-</sup>	3	+1.50
Mn <sup>2+</sup> (aq) + 12 H <sub>2</sub> O	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq) + 8 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	5 e <sup>-</sup>	5	+1.51
2F <sup>-</sup> (aq)	F <sub>2</sub> (g)	2 e <sup>-</sup>	2	+2.87

Abbildung 229: Elektrochemische Spannungsreihe [74]

## Alternative Konzepte zur CO<sub>2</sub>-Gewinnung und Rückverstromung:

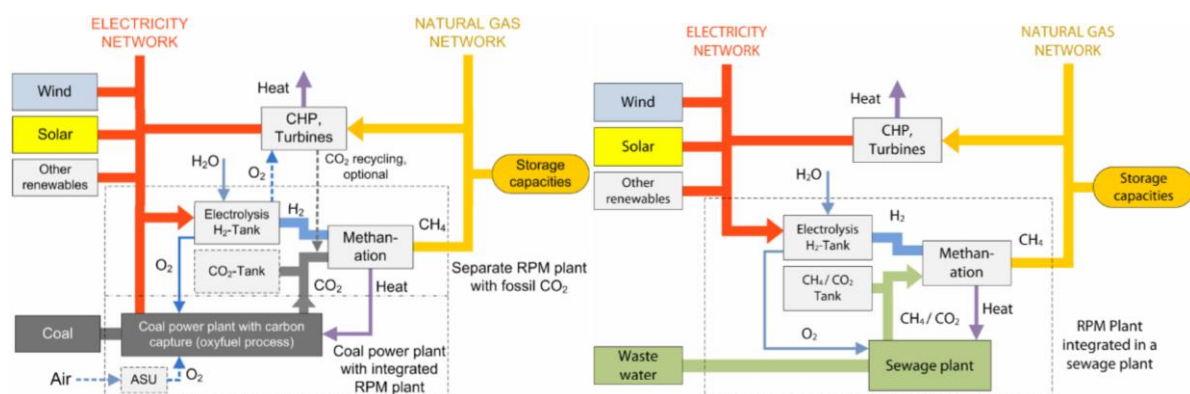


Abbildung 230: Konzepte zur Kohlendioxidgewinnung über Verbrennung von fossilen Brennstoffen (links) oder Nutzung von Müllverbrennungs- oder Kläranlagen (rechts) [30]

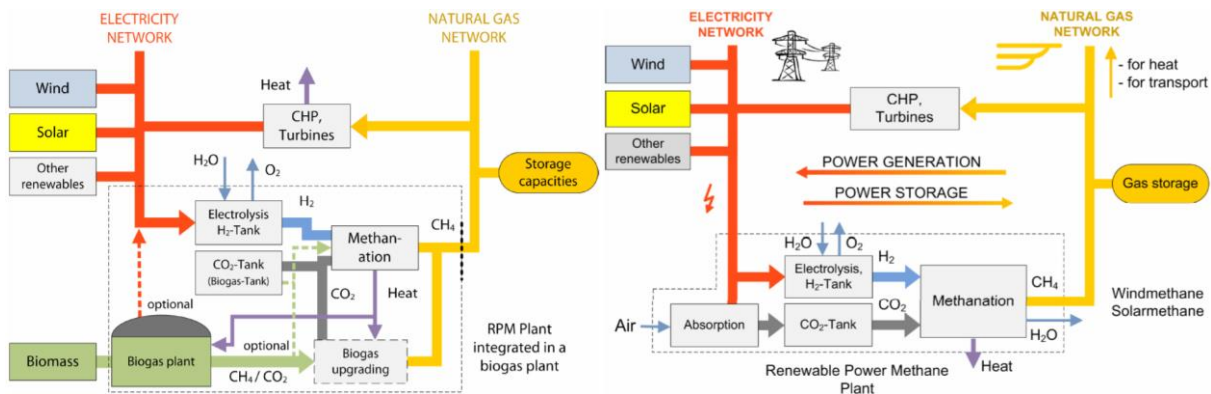


Abbildung 231: Konzepte zur Kohlendioxidgewinnung über Biogas-Anlagen (links) oder Extraktion aus der Luft (rechts)

## Technische Zeichnungen der Zellbauteile:

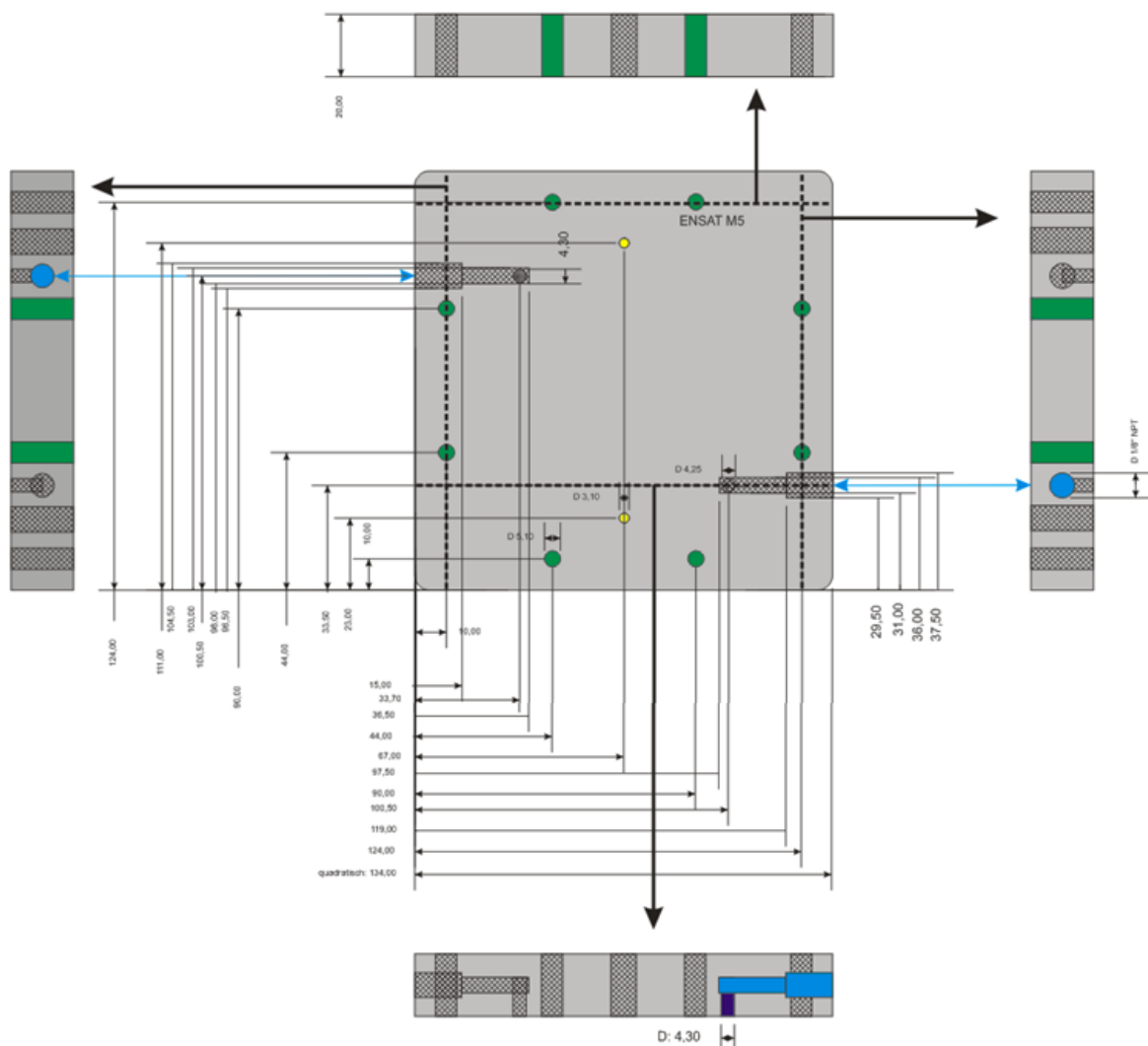


Abbildung 232: Technische Zeichnung der Endplatten der Elektrolysezelle zur CO<sub>2</sub>-Reduktion

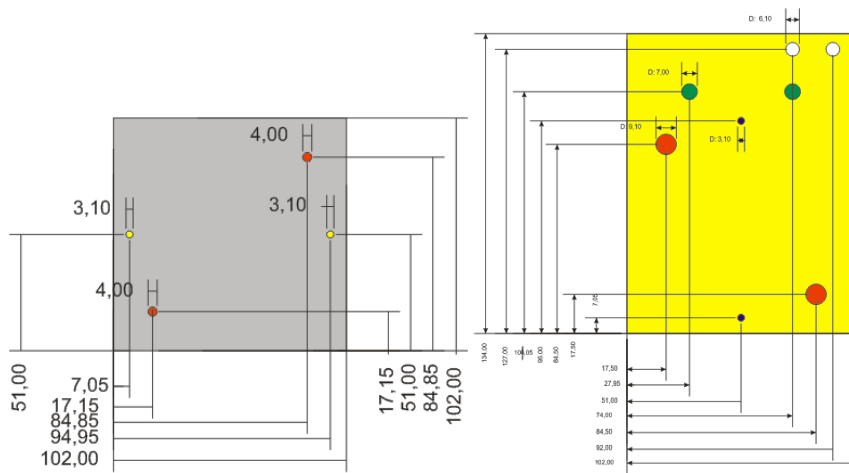


Abbildung 233: Technische Zeichnung der Kollektorplatten (links) und der Stromableitung (rechts) der Elektrolysezelle zur CO<sub>2</sub>-Reduktion

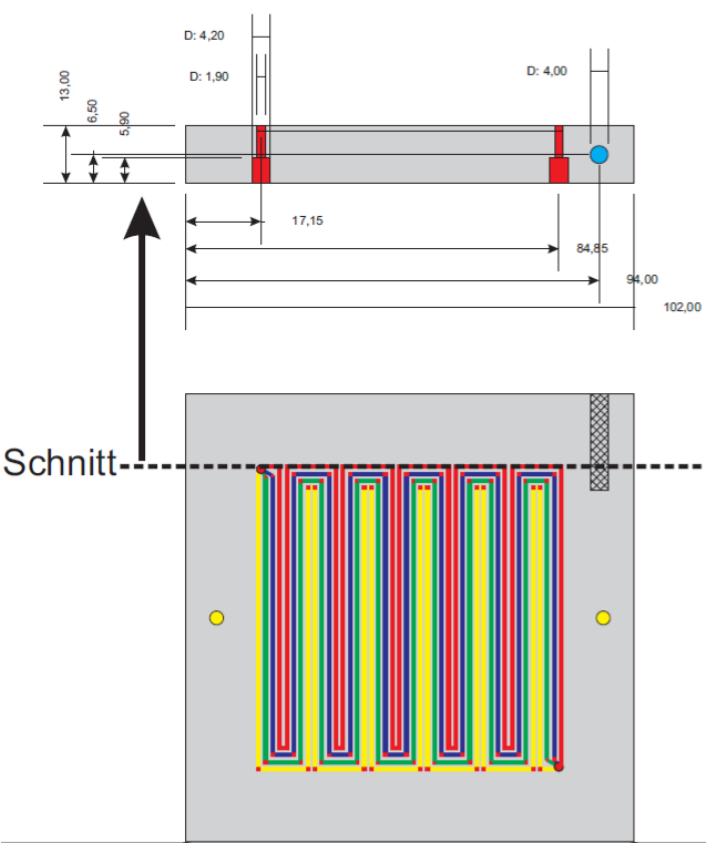


Abbildung 234: Technische Zeichnung der Flow Fields der Elektrolysezelle zur CO<sub>2</sub>-Reduktion

## **Danksagung:**

Die angefertigte Dissertation entstand im Fachbereich Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes unter der Leitung von Prof. Dr. Rolf Hempelmann und dem wissenschaftlichen Beirat PD Dr. Ralf Kautenburger.

- Bei Prof. Rolf Hempelmann möchte ich mich für die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Dissertation innerhalb seines Arbeitskreises bedanken. Des Weiteren bedanke ich mich dafür, dass ich im Rahmen meiner Dissertation fachspezifische Seminare und Tagungen besuchen durfte, welche meine Forschungsarbeit entscheidend gefördert haben.
- Bei Dr. Ralf Kautenburger bedanke ich mich für die Übernahme meiner Betreuung während der Dissertation als wissenschaftlichen Beirat.
- Ein ganz herzliches und großes Dankeschön geht an Reiner Wintringer. Anregende Gespräche, Hilfestellungen bei den analytischen Messungen oder deren Auswertungen, Windi wusste immer Rat.
- Des Weiteren bedanke ich mich bei unserem Mitarbeiter der Technik, Herr Dieter Münch, sowie Elfi Jungblut, für beratende Hilfe bei der Lösung technischer und praktischer Probleme und der Bereitstellung benötigter Chemikalien.
- Besonderer Dank geht an Petra Theobald, die immer ein offenes Ohr hatte und eine optimale administrative Unterstützung ihrerseits war.
- Ferner möchte ich mich bei Frau Sylvia Kuhn für die angefertigten REM-, TEM- und EDX-Aufnahmen und Herrn Rudi Richter für die techn. Hilfestellung bei der Anlagenkonzeption bedanken.
- Darüber hinaus möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises, die mir bei der Erstellung dieser Arbeit geholfen haben bedanken. Spezieller Dank geht hier an Anette, Bernd, Julia, Konstantin und Stefan.
- Weiterhin möchte ich mich bei meinen Eltern und deren Lebenspartnern für den moralischen und finanziellen Beistand über die gesamte Dauer meiner Promotion bedanken. Dank gilt hier auch der Familie meiner Lebensgefährtin für die Unterstützung während meiner Dissertation.

- Am meisten danke ich meiner Lebenspartnerin Katrin. Du hast mich begleitet durch das Chemiestudium, über die Diplomarbeit hinweg, bis zum Ende meiner Promotion. Du warst mir die größte Stütze, die ich mir nur wünschen konnte. Trotz anstrengender und harter Zeiten standst du mir aufopfernd und beharrlich zur Seite und ich konnte immer auf dich zählen. Von Herzen, Danke.

**Herzlichen Dank.**

### **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angaben der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken, den \_\_\_\_\_

Matthias Niebergall \_\_\_\_\_